



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**VLIV SLINOVACÍHO CYKLU NA MIKROSTRUKTURU
POKROČILÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ S
KUBICKOU STRUKTUROU**

THE INFLUENCE OF SINTERING SCHEDULE ON MICROSTRUCTURE OF ADVANCED CERAMIC
MATERIALS WITH CUBIC STRUCTURE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Matěj Ecler

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Karel Maca, Dr.

BRNO 2017

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem slinovacího cyklu na mikrostrukturu pokročilých keramických materiálů. Byly porovnány relativní hustoty a velikosti zrn dosažené jednostupňovým a dvojstupňovým slinováním. Zkoumanými keramickými materiály byly CeO_2 , Y_2O_3 a spinel $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ s kubickou krystalovou strukturou a TiO_2 s tetragonální krystalovou strukturou. Pouze vzorky $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ a TiO_2 dosáhly relativní hustoty vyšší než 98 % a byla u nich dále vyhodnocena mikrostruktura. Výsledky nepotvrdily vliv symetrie krystalové mřížky na efektivitu dvojstupňového slinování.

Summary

This bachelor thesis deals with the study of the influence of heating schedule on the microstructure of advanced ceramic materials. Relative densities and grain sizes obtained by Single-Step Sintering and Two-Step Sintering were compared. Examined ceramic materials were CeO_2 , Y_2O_3 and spinel $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ with cubic structure, and TiO_2 with tetragonal structure. Only samples of $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ and TiO_2 achieved relative densities higher than 98 %. For those two materials the microstructure was evaluated. The results did not confirm the influence of crystalline lattice symmetry on efficiency of Two-Step Sintering.

Klíčová slova

jednostupňové slinování, dvojstupňové slinování, mikrostruktura, spinel $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$, TiO_2

Keywords

Single-Step Sintering, Two-Step Sintering, microstructure, spinel $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$, TiO_2

ECLER, M. *Vliv slinovacího cyklu na mikrostrukturu pokročilých keramických materiálů s kubickou strukturou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 39 s. Vedoucí prof. RNDr. Karel Maca, Dr.

Tímto prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vykonal samostatně, na základě uvedených literárních pramenů a pod vedením vedoucího bakalářské práce.

Matěj Ecler

Děkuji svému vedoucímu bakalářské práce prof. RNDr. Karlu Macovi, Dr. za vedení a pomoc při vypracování této práce. Dále panu Ing. Václavu Pouchlému, Ph.D. zejména za pomoc při práci v laboratoři a paní Ing. Drahomíře Janové za vyhodnocení mikrostruktury vzorků na elektronovém mikroskopu.

Matěj Ecler

Obsah

1	Teoretická část	3
1.1	Keramické materiály a technologie jejich přípravy	3
1.1.1	Definice keramiky	3
1.1.2	Úprava keramických prášků	3
1.1.3	Tvarování	4
1.1.4	Slinování	5
1.2	Slinování keramických materiálů	6
1.2.1	Definice slinování	6
1.2.2	Termodynamika slinování	6
1.2.3	Mechanismy slinování	7
1.2.4	Fáze slinování	10
1.2.5	Metody slinování	11
1.2.6	Růst zrn	12
1.3	Vyhodnocovací metody	13
1.3.1	Porozimetrie	13
1.3.2	Dilatometrie	14
2	Experimentální část	15
2.1	Keramické prášky	15
2.2	Příprava keramických polotovarů	15
2.3	Teplotní cykly	15
2.4	Vyhodnocovací metody	16
2.4.1	Měření relativní hustoty	16
2.4.2	Použité keramografické metody	17
2.4.3	Studium mikrostruktury	17
2.4.4	Měření velikosti zrn	18
3	Výsledky a diskuze	19
3.1	Slinování a mikrostruktura CO	19
3.2	Slinování a mikrostruktura YO	21
3.3	Slinování a mikrostruktura SO	22
3.3.1	Vyhodnocení MSC pro $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$	25
3.4	Studium tetragonálního TiO_2	26
3.4.1	Fázové transformace TiO_2	26
3.4.2	Slinování a mikrostruktura TO	28
4	Závěr	32
5	Seznam použitých zkratk a symbolů	37

Úvod

Cílem keramické technologie je příprava keramických pokročilých materiálů s vlastnostmi vyhovujícími náročným požadavkům aplikační sféry. Vylepšených mechanických vlastností keramiky dosáhneme, jestliže výsledná struktura bude mít co nejmenší velikost zrn a vysokou relativní hustotu. Zlepšení těchto parametrů má významný pozitivní vliv na mechanické vlastnosti, optickou transparentnost, iontovou vodivost atd.

Pokročilý keramický materiál je definován jako anorganická látka nekovového charakteru v převážně krystalickém stavu, připravený z výchozí práškové suroviny slinováním za vysokých teplot. Na výsledné vlastnosti slinutého materiálu má vliv celá řada faktorů: velikost částic vstupního keramického prášku, způsob seskupení částic nebo mikrostruktura keramického polotovaru, se kterou se pojí způsob tvarování polotovaru.

Kromě výše zmíněných faktorů hraje velkou roli také způsob slinování. Některé výzkumy potvrzují jednoznačný vliv konečné hustoty slinutého vzorku na výslednou velikost zrna, zatímco jiné práce tvrdí, že správná volba slinovacího cyklu může významně ovlivnit mikrostrukturu výsledného materiálu. Existují různé druhy slinovacího cyklu, například Rapid-Rate Sintering [1], Rate-Controlled Sintering [2] nebo Two-Step Sintering [3, 4, 5].

V roce 2000 byla publikována práce popisující způsob slinování bez finálního růstu zrn [3]. Toho bylo dosaženo rozdělením slinovacího cyklu do dvou kroků: nejdříve je materiál zahříván konstantní rychlostí dokud nedojde k destabilizaci pórů a dokud nedosáhne relativní hustoty 75 až 90 %, následuje pokles teploty o asi 100 °C a poté výdrž na dané teplotě po dobu až desítky hodin. Tato metoda se nazývá *Two-Step Sintering* (TSS). Autoři TSS tvrdí, že při snížení teploty stále probíhá slinování, nikoliv však růst zrn. To je umožněno rozdílem mezi aktivační energií slinování a aktivační energií růstu zrn. Oblast, kde je slinování stále aktivní, ale růst zrn je potlačen, se nazývá *kinetické okno*.

Publikované výsledky ukazují největší vliv dvojstupňového slinování u kubických materiálů (např. Y_2O_3 , c- ZrO_2 , BaTiO_3), ovšem velmi malý vliv u materiálů s tetragonální nebo hexagonální mřížkou (t- ZrO_2 , Al_2O_3). Jeden z výzkumů ukázal, že krystalová struktura má na snížení velikosti zrn větší vliv, než velikost částic keramického prášku nebo mikrostruktura keramického polotovaru. [4]

V této práci je porovnán vliv konvenčního a dvojstupňového slinování na velikost zrn u kubického spinelu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ a tetragonálního TiO_2 . Oba slinuté materiály jsou poté srovnány s výsledky předchozích výzkumů slinování kubických i tetragonálních materiálů.

1. Teoretická část

1.1. Keramické materiály a technologie jejich přípravy

1.1.1. Definice keramiky

Jednotná definice keramiky ani přes desetiletí jejího studia neexistuje. Běžná široká definice keramických materiálů má následující znění:

Keramika je definována jako anorganické nekovové nebo uhlíkové těleso uměle vyrobené nebo vytvarované pomocí vysokoteplotního procesu. Za keramiku se rovněž považují kompozity složené zcela nebo z podstatné části z výše definovaných materiálů. [6]

Tato definice označuje jako keramiku i sklo, sklokeramiku, uhlíkové vrstvy a potahy, keramické monokrystaly a keramické kompozity. Protože se tato práce zabývá krystalickými keramickými materiály, je vhodné využít užší definici:

Keramické materiály jsou anorganické látky nekovového charakteru v převážně krystalickém stavu, připravené z výchozí práškové suroviny slinováním za vysokých teplot. [6]

V tomto pojetí lze keramiku rozdělit na tradiční a pokročilou. Tradiční keramika je vyrobena ze surovin nacházejících se v přírodě. Takto vypálená keramika má značně heterogenní strukturu s velkým podílem skelné fáze a pórů. Tradiční keramika má i dnes široké využití: umyvadla, porcelán, cihly, dlaždice, obklady atd.

V posledních desetiletích byly vyvinuty nové keramiky, které vychází z čistých práškových chemikálií (např. Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , ...) Taková keramika svými užitými vlastnostmi výrazně předčí díky vhodnější mikrostruktuře a přesně definovanému složení keramiku tradiční. Pokročilá keramika dnes našla uplatnění v mnoha operacích, jako např. řezné nástroje, ložiska, topné elementy, brusné materiály, biokeramika, elektrokeramika, atd. [6]

1.1.2. Úprava keramických prášků

Před dalším použitím keramického prášku je nutné dosáhnout vhodné granulometrie, tzn. velikosti, tvaru a stupně aglomerace keramických částic podle toho, jaká se použije tvarovací metoda. Jedna z běžných metod mletí, která byla využita v této práci, je mletí v planetovém mlýnu.

Planetový mlýn se skládá z talířového kola a mlecích nádob. V mlecích nádobách je materiál, který má být rozmělněn a mlecí koule. Mlecí koule v mlecích nádobách jsou vystaveny navrstveným rotačním pohybům. Rozdíl rychlosti mezi koulemi a mlecími nádobami vytváří energii, která zaručuje účinné mletí materiálu. [7]

1.1. KERAMICKÉ MATERIÁLY A TECHNOLOGIE JEJICH PŘÍPRAVY



Obrázek 1.1: Planetový mlýn se čtyřmi mlecími nádobami. [8]

1.1.3. Tvarování

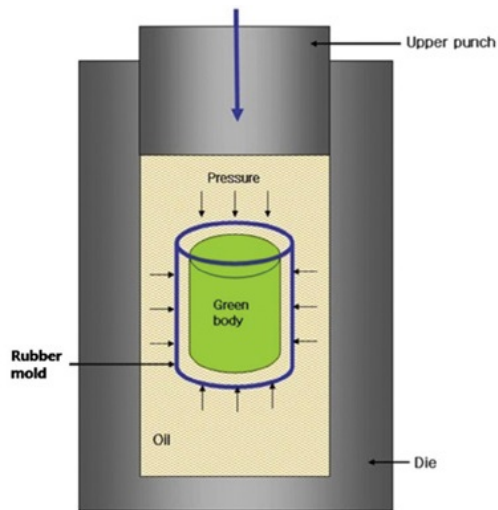
Tvarování keramických polotovarů je významná část přípravy keramického materiálu. Finální opracování je kvůli její tvrdosti a ořezavzdornosti časově i ekonomicky náročné, proto je nutné zvolit takové tvarovací metody, které nutnost finálního opracování minimalizují.

Tvarování keramiky lze rozdělit na suché a mokré. Mokřím tvarováním je myšleno použití keramické suspenze jako pojiva. Typy mokrého tvarování jsou např:

- *Suspenzní lití*, kdy se práškový materiál ve formě suspenze nalije do porézní formy, která absorbuje kapalinu a na povrchu formy se vytvoří tuhá vrstva částic. Přebytková suspenze se vylije a ztuhlý materiál se poté vysuší. [6]
- *Plastické tvarování*, kdy je viskózní suspenze vytlačována přes tvarovací trysku a vytváří požadovaný polotovar (vytlačování) nebo je vstříknuta do formy (injekční vstřikování). [6]

Suchým tvarováním je nejčastěji míněno lisování. Existují různé druhy lisování, například: jednoosé, isostatické za studena, isostatické za tepla a jiné. V této práci byly polotovary lisovány za studena v isostatickém lisu. [6]

Cold isostatic pressing (CIP) je technologie, která se používá v procesním materiálovém inženýrství ke zhutnění práškových materiálů. Hlavní výhodou této technologie je působení tlaku na vzorek ve všech směrech o stejné velikosti, což má za následek rovnoměrné zhutnění v celém objemu polotovaru. Na rozdíl od jednoosého lisování lze lisovat vzorky, které mají komplexní tvar. [9]



Obrázek 1.2: Schéma isostatického lisu. [10]

1.1.4. Slinování

Slinování je vysokoteplotní zpracování keramických materiálů, během kterého probíhá zhutnění porézního keramického polotovaru za zvýšené teploty. Hnací silou slinování je snížení celkové volné energie systému keramických částic. Podrobný popis mezifázových rozhraní a jejich energetických bilancí během slinování bude zmíněn v dalších kapitolách. Slinování probíhá pod teplotou tavení keramického materiálu. [6]

Některé výzkumy [3, 4, 5] ukazují, že použitý slinovací cyklus má výrazný vliv na výslednou strukturu. Optimalizace slinovacího cyklu může výrazně vylepšit výsledné vlastnosti keramiky.

Nejběžnějším slinovacím cyklem je *jednostupňové slinování* (Single-Step Sintering, SSS), při kterém se materiál ohřívá konstantní rychlostí ohřevu, následuje výdrž na konkrétní teplotě a poté chladnutí. Dalšími slinovacími cykly mimo jiné jsou: *dvojstupňové slinování* (Two-Step Sintering, TSS), *Rate-Controlled Sintering* a *Rapid-Rate Sintering*. Tato práce si dává za cíl porovnat vliv jednostupňového a dvojstupňového slinování na strukturu vybraných keramických materiálů, zejména pak vliv na výslednou velikost zrn. [4]

1.2. Slinování keramických materiálů

1.2.1. Definice slinování

Slinování je tepelně aktivovaný proces, při němž se práškový polotovar zhutní v kompaktní těleso. V rámci tohoto procesu dochází ke spojování částic a k poklesu porozity tělesa. [6]

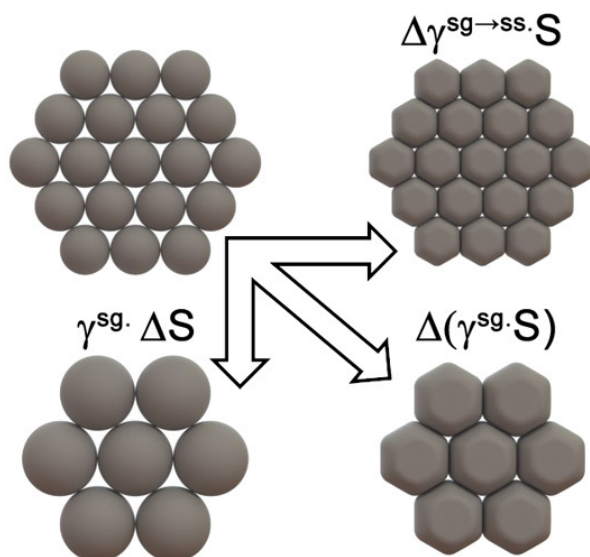
I když je slinovací proces podrobně zkoumán již desítky let, stále neexistuje ucelená definice popisující kinetiku a termodynamiku slinování a její vliv na výslednou mikrostrukturu a to kvůli komplikovanému přenosu hmoty v polykrystalických materiálech. Jednou z definic slinování je například:

Slinování je tepelně aktivovaný proces, při kterém dochází pohybem atomů a iontů ke tvorbě vazeb mezi částicemi, k eliminaci pórů v materiálu a ke vzniku koherentního, obvykle hutného tělesa. [11]

Pohyb atomů, tvorba krčků, eliminace pórů a další pojmy obsažené v definici jsou blíže popsány v následujících kapitolách.

1.2.2. Termodynamika slinování

Slinování lze popsat jako nevratný proces, během kterého se při zvýšené teplotě sníží povrchová energie. Díky tomu je slinování tepelně aktivovaný proces spojující částice do souvislé struktury pevného skupenství způsobeného přenosem hmoty na atomové úrovni. Spojení částic vede k větší hustotě materiálu a nižší energii systému. Slinuté produkty jsou charakterizovány zvýšenou hustotou a lepšími vlastnostmi. [12]



Obrázek 1.3: Varianty výsledné struktury slinutého materiálu. [13]

Hnací silou slinování je, jak bylo zmíněno výše, redukce povrchové energie částic. Systém částic má obecně tendenci zaujmout co nejnižší energii. Protože povrch volných částic má větší energii, než částice slinuté (tedy hranice zrn), dochází za zvýšené teploty

k redukci energie, tedy ke slinutí materiálu. Celkové snížení energie slinutého materiálu může být vyjádřeno takto:

$$\Delta(\gamma^{sg}S) = \Delta\gamma^{sg \rightarrow ss}S + \gamma^{sg}\Delta S \quad [13], \quad (1.1)$$

kde γ^{sg} je energie rozhraní pevná látka/plyn (volný prášek), $\Delta\gamma^{sg \rightarrow ss} = \gamma^{ss} - \gamma^{sg}$ je změna mezipovrchového napětí hranice zrna způsobená slinováním. S je povrch použitého práškového materiálu a ΔS je zmenšení povrchu způsobené srůstáním částic. Oba členy na pravé straně rovnice 1.1 jsou záporné, a proto může být snížení povrchové energie způsobeno slinováním i srůstáním částic. [12]

Podle obrázku 1.3 existují dva extrémní případy výsledné struktury slinutého materiálu:

- Všechny volné částice keramického prášku se ztransformují do několika větších částic (tzn. veškeré snížení energie připadlo na ΔS , nikoliv na změnu rozhraní $sg \rightarrow ss$). To má za výsledek větší zrna slinutého materiálu a nižší výslednou relativní hustotu.
- Volné částice se během slinování spojí k sobě (změna rozhraní $sg \rightarrow ss$) ovšem nedojde ke koagulaci částic (ΔS). Výsledkem je materiál bez pórů a s velikostí zrn rovnou velikosti původních částic.

První případ popisuje slinování špatně nachystaného polotovaru (příliš velké částice, málo slisovaný polotovar atd.). V druhém případě se jedná strukturu s nejmenšími možnými zrny.

V praxi dojde k růstu zrn i slinutí částic. Jedním z cílů výzkumu pokročilých keramických materiálů je vymyslet takový postup přípravy keramiky, aby měla výsledná struktura co nejmenší zrna a zároveň velkou relativní hustotu, tedy přiblížit se co nejvíce druhému případu slinování. [3, 4]

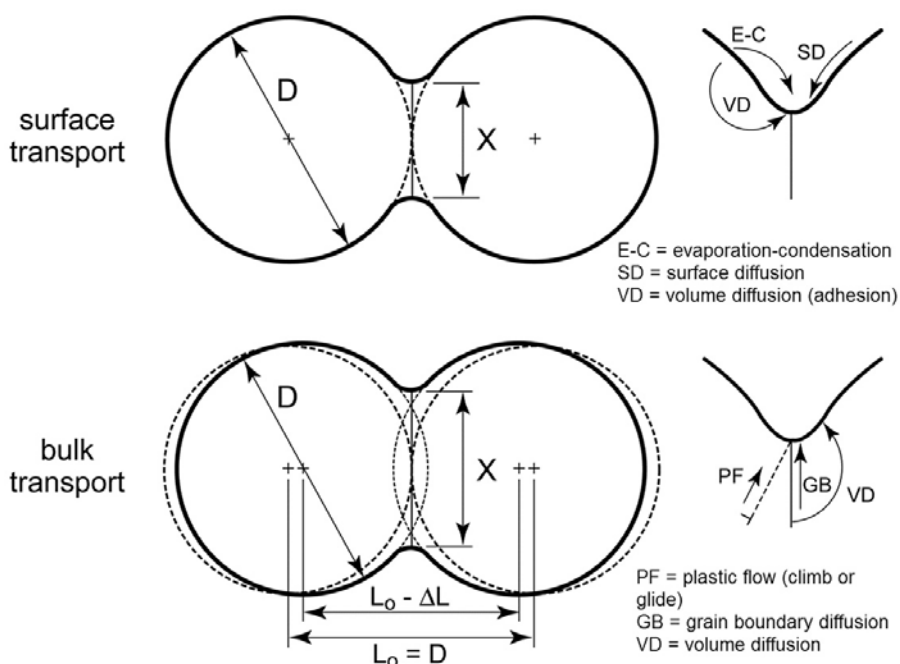
1.2.3. Mechanismy slinování

Mechanismus slinování definuje, jak probíhá transport hmoty v reakci na hnací sílu slinování. Existují dva různé mechanismy, které přispívají k růstu krčku: *přesun povrchové vrstvy* a *objemový přesun*. Přesun povrchové vrstvy nezpůsobuje zhutnění, protože se hmota přesouvá do místa póru a tím zmenšuje zakřivení hranice zrna. Objemovým přesunem se hmota posouvá ze středů zrn a vkládá se do místa póru. Oba mechanismy často působí současně. [13]

Obrázek 1.4 popisuje oba mechanismy. Důležité je smrštění obou zrn v případě objemového přesunu, kdy se hmota posouvá ke hranicím zrn. Pro lepší pochopení problému lze na póry nahlížet jako na velké nahromadění vakancí. Základní mechanismy slinování zkoumají pohyb vakancí jako klíčový faktor při eliminaci pórů. [13]

Přesun hmoty je reprezentován výměnou atomu a vakance, kde se atom pohybuje po povrchu částic (povrchová difuze), přes prostor v pórech (odpařování-kondenzace), podél hranic zrn (difuze na hranicích zrn) a skrz krystalickou mřížku materiálu (viskózní tok nebo objemová difuze), viz obrázek 1.4. Tyto mechanismy jsou podrobněji popsány níže.

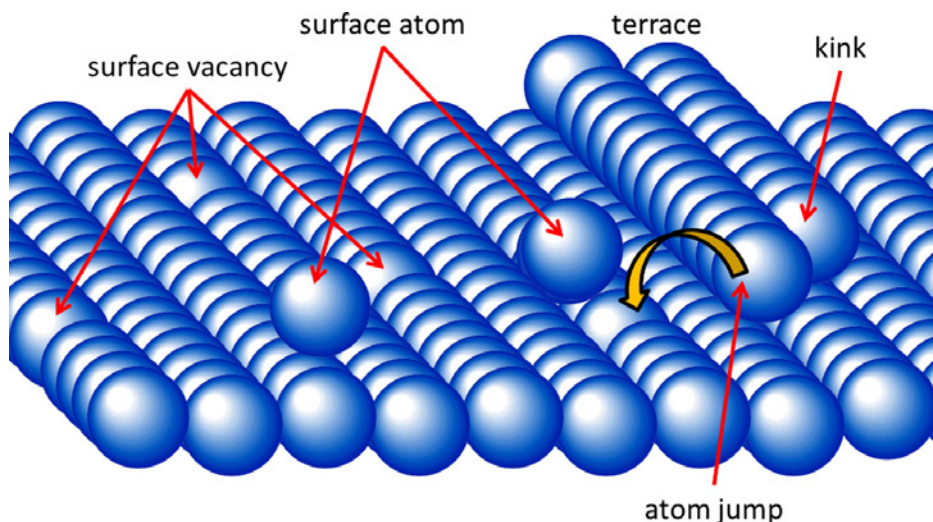
1.2. SLINOVÁNÍ KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ



Obrázek 1.4: Model růstu krčku pro koule o průměru D . [13]

Povrchová difuze

Krystalové mřížky obsahují různé defekty například intersticiální atomy, vakance a další poruchy, jak naznačuje obrázek 1.5. Pohyb atomů probíhá mezi defekty, například přesunem intersticiálu do vakance apod.



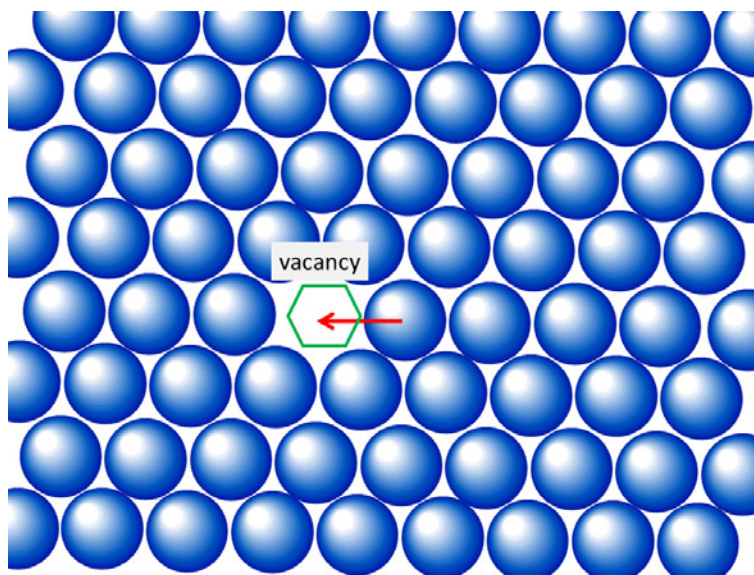
Obrázek 1.5: Povrch krystalického materiálu s poruchami a příklad přesunu atomu do vakance. [13]

Atom nejprve poruší své vazby k dosavadnímu místu na kraji zrna. Poté se atom náhodně posunuje po povrchu, dokud nenajde vakanci, s níž anihiluje. Protože se atomy pouze přesunují a nedochází k výměně hmoty mezi částicemi, nedochází tak ke zvýšení hustoty [14]. Atomy mají tendenci migrovat z konvexních do konkávních míst povrchu.

Povrchová difuze je nejaktivnější během zahřívání na slinovací teplotu, protože její aktivační energie je v porovnání s ostatními mechanismy nejmenší [13].

Objemová difuze

Objemová difuze v krystalickém materiálu zahrnuje například výměnu atomu a vakance. Zvýšením teploty dojde ke zrychlení pohybu atomů, které se mohou přemístit na místo vakance viz obrázek 1.6. U keramických materiálů se póry považují za velké shluky vakancí, které emitují vakance do okolního materiálu výměnou za atomy proudící do pórů. [13]



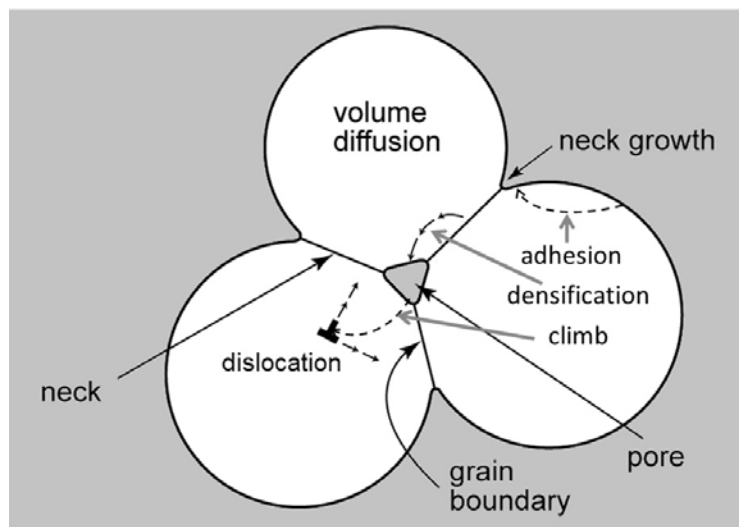
Obrázek 1.6: Dvourozměrné zobrazení objemové difuze. [13]

I když je objemová difuze aktivní při vysokých teplotách, má spíše menší vliv na slinování. Toto platí hlavně pro slinování malých částic s velkým celkovým povrchem. Povrchová difuze mívá obvykle větší vliv na začátku slinování [13, 15].

Difuze po hranicích zrn

Difuze po hranicích zrn je důležitý druh difuze pro zhuštění materiálu během slinování. Hranice zrn se formují během vzniku krčku mezi jednotlivými částicemi. Hranice zrn jsou v podstatě několikrát navrstvené chyby v krystalové mřížce jinak homogenního materiálu viz obrázek 1.7. Právě velké množství defektů umožňuje difuzi atomů. Aktivační energie tohoto druhu difuze leží nejčastěji mezi povrchovou a objemovou difuzí. [13]

1.2. SLINOVÁNÍ KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

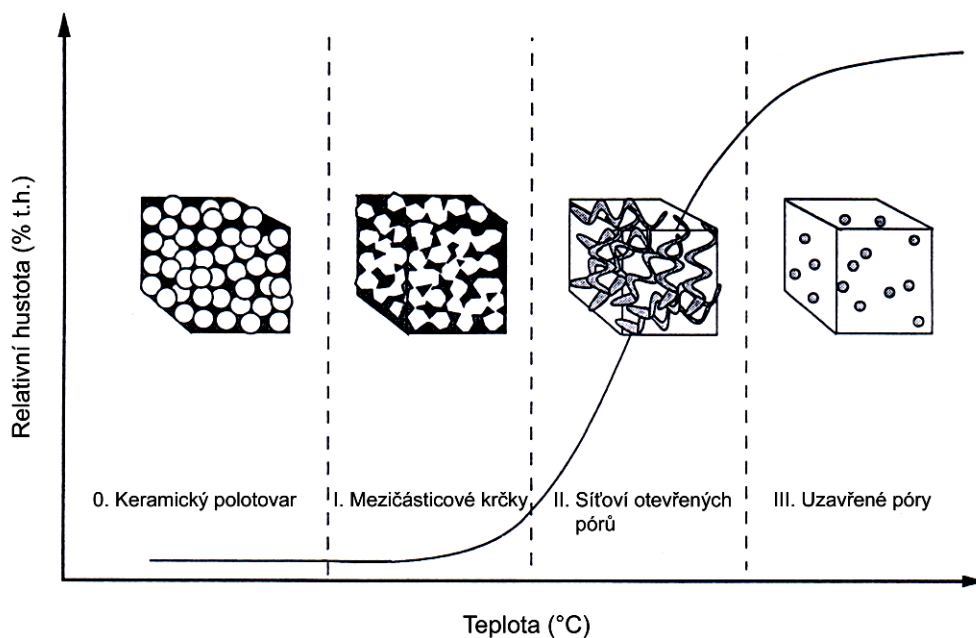


Obrázek 1.7: Zobrazení třech zrn v řezu a naznačení jednotlivých mechanismů slinování. [13]

Ke zhutnění materiálu přispívá difuze po hranicích zrn [16]. Difuze po hranicích zrn začíná hrát hlavní roli, jakmile povrchová difuze ustupuje do pozadí. Její intenzita závisí na množství hranic zrn na jednotce objemu. [13]

1.2.4. Fáze slinování

Slinování je kontinuální děj, nelze jej ovšem popsat jediným přesným modelem. Slinovací proces se proto dělí do tří fází viz obrázek 1.8 a každá z těchto fází má přiřazený zjednodušený model mikrostruktury. [17]



Obrázek 1.8: Fáze slinovacího procesu a jejich mikrostruktura. [17]

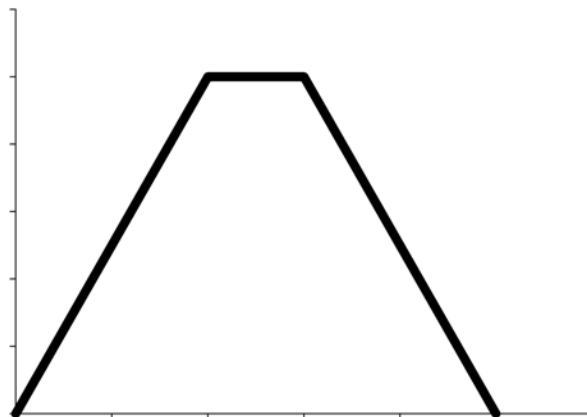
- *I. fáze slinování* - během této fáze vznikají krčky mezi částicemi, které se vzájemně dotýkají. Takovéto propojení částic vede k větší mechanické pevnosti, ale k malým zhutněním. Dochází k malému lineárnímu smrštění (3-5 %). První fáze přechází do druhé fáze, jakmile poloměr plochy pružezu krčků spojujících částice dosáhne hodnot 40-50 % poloměru částic. [17]
- *II. fáze slinování* - krčky spojující částice jsou nyní tak veliké, že materiál je až na síť otevřených tubulárních pórů celistvý. V této fázi dochází k výraznému nárůstu relativní hustoty a to až na 90 %. Tubulární póry se dále smršťují ve svém průměru, ale v ideálním případě se nemění jejich délka. Pokud poměr průměru a délky póru dosáhne kritické velikosti, dojde k přerušení tubulárního póru a ke vzniku uzavřených kulových pórů. [17]
- *III. fáze slinování* - Nyní uvažujeme všechny póry jako uzavřené (tzn. póry které nemají spojení s povrchem vzorku). Někdy se proto tato fáze nazývá *fáze uzavřené pórovitosti*. K zániku uzavřených pórů dochází především difuzním tokem po hranicích zrn. Velkou roli v dalším růstu relativní hustoty hraje stabilita póru, která je určena zakřivením povrchu zrn obklopujících pór. [17]

1.2.5. Metody slinování

Cílem slinovacího procesu pokročilých keramických materiálů je obvykle získat materiál s co největší relativní hustotou a homogenní mikrostrukturou skládající se z malých zrn. Je známo, že vlastnosti keramiky a její konečná velikost zrna jsou nejvíce ovlivněny zejména velikostí vstupních částic do slinovacího procesu, jejich aglomerací a strukturou polotovaru. Pokud ale slinovací proces nebude dobře proveden, může sebelepší polotovar slinout do produktu s nevyhovující mikrostrukturou.

Konvenční slinování

Metoda *Conventional sintering*, *CS* (známá také jako *single-step sintering*, *SSS*) představuje základní postup pro slinování keramických polotovarů. Vzorek je zahříván konstantní rychlostí na cílovou teplotu, následuje výdrž na dané teplotě (někdy se výdrž vynechá úplně a hned následuje pokles). Prodleva nebývá delší než jednotky hodin, aby nedošlo k nežádoucímu nárůstu zrn a zhoršení mechanických vlastností. [4]



Obrázek 1.9: Průběh teploty v závislosti na čase pro SSS

1.2. SLINOVÁNÍ KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

Dvoustupňové slinování

Metoda *Two-Step Sintering* (dvojstupňové slinování, TSS) zahrnuje tyto kroky: (1) slinování konstantní rychlostí ohřevu, dokud relativní hustota vzorku není v rozmezí 75 % až 92 %; (2) snížení teploty o cca 100 až 300 °C a pokračování ve slinování na této snížené teplotě v řádu desítek hodin. Autoři této metody uvádí, že první krok vede k odstranění nejkritičtějších pórů, zatímco se ostatní póry stanou nestabilní, takže vzorek může slinovat při nižší teplotě [3]. Růst zrn je zároveň limitován nižší teplotou slinování druhého kroku, což vede k vysoké relativní hustotě a zároveň k menší velikosti zrna, než by bylo dosaženo použitím běžného cyklu slinování pouze s krátkou prodlevou, ale na vyšší slinovací teplotě. [3, 4]



Obrázek 1.10: Průběh teploty v závislosti na čase pro TSS

Dosažení vysoké hustoty a zároveň nízké velikosti zrna je důležité pro zlepšení mechanických vlastností jako je tvrdost, odolnost proti opotřebení, pevnost a lomová houževnatost, ale i optická transparentnost v případě hexagonálního Al_2O_3 [18].

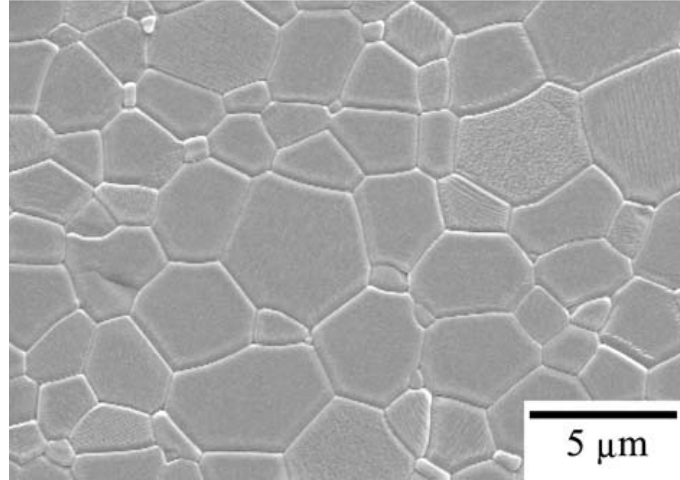
Metoda TSS byla s úspěchem aplikována u materiálů kubické struktury například Y_2O_3 [19], BaTiO_3 [20], SrTiO_3 [21], c-ZrO_2 [22] a CoFe_2O_4 [23], ovšem méně účinná u tetragonálního ZrO_2 nebo hexagonálního Al_2O_3 . [4]

1.2.6. Růst zrn

Průměrná velikost zrna polykrystalických materiálů se zvětšuje úměrně s dobou slinování. Růst zrn lze rozdělit na dva typy: stabilní a nestabilní. Stabilní růst zrn je charakteristický homogenní velikostí zrn, zatímco nestabilní růst zrn se vyznačuje výskytem výrazně větších zrn v matrici menších homogenních zrn. [24]

Růst zrn v polykrystalech lze nejlépe popsat v chemicky čistém systému složeném pouze z jedné fáze. I v takovém případě je kinetika různá pro každou hranici, neboť je závislá na orientaci zrn a na rozdílné energii každé hranice. Z těchto důvodů nelze růst zrn exaktně popsat jednou rovnicí. Pro pochopení principu růstu zrn je vhodné použít zjednodušení vycházející z předpokladu, že energie všech hranic zrn má stejnou velikost. [25, 26]

Obrázek 1.11 ukazuje typickou jednofázovou polykrystalickou mikrostrukturu. Zrna v této mikrostruktuře mají nejčastěji hexagonální tvar [27], nicméně většina zrn se vytváří podle počtu sousedících zrn.



Obrázek 1.11: Běžná mikrostruktura jednofázového polykrystalického materiálu (slinutý Al_2O_3). [24]

Mějme dva atomy na obou stranách hranice, z nichž každý je pod jiným tlakem daným Laplaceovou rovnicí. Pro rozdíl tlaků ΔP na obou stranách zakřivení hranice zrn platí následující rovnice:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_b}{R_0} [24], \quad (1.2)$$

kde R_0 je poloměr křivky opisující hranici zrna. Rychlost růstu průměrného zrna \bar{G} musí být úměrná průměrné rychlosti hranice zrn \bar{v}_b , proto platí následující:

$$\frac{d\bar{G}}{dt} = \alpha \bar{v}_b = \alpha J \Omega [24], \quad (1.3)$$

α je konstanta úměrnosti, J tok atomů a Ω je objem atomů.

Tato teorie vysvětluje komplikovaný proces růstu zrn velmi zjednodušeně. Předpokládá se, že hnací síla je ovlivněna pouze poloměrem hranice zrna a že průměrné tempo růstu zrna je úměrné rychlosti pohybu hranice zrna. Tento předpoklad platí pouze když se tvar zrna během růstu nemění, což je splněno, když se v reálných mikrostrukturách nevyskytuje nestabilní růst zrn. [28]

1.3. Vyhodnocovací metody

1.3.1. Porozimetrie

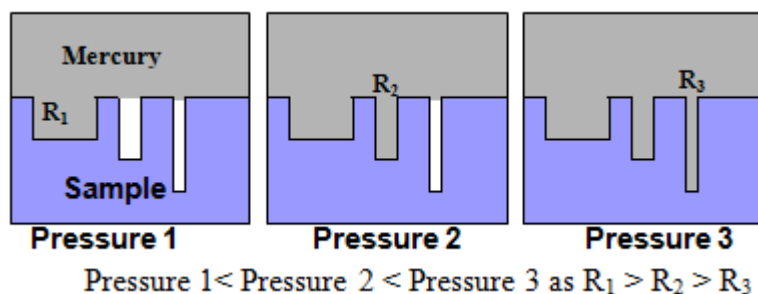
Rtuťová porozimetrie (anglicky *Mercury intrusion porosimetry, MIP*) je rozšířená měřicí metoda, která charakterizuje distribuci velikosti pórů zkoumaného materiálu. Je založena na premise, podle které nesmáčivá tekutina (nejčastěji rtuť) vteče do úzkých pórů materiálu pouze pod tlakem. Vztah mezi tlakem a průměrem póru je:

$$P = \frac{-4\gamma \cos\theta}{d} [29], \quad (1.4)$$

kde P je tlak potřebný k natlačení kapaliny do póru o průměru d , γ je povrchové napětí kapaliny, θ je kontaktní úhel smáčení. Rtuť je pod tlakem přinucena vtéct do pórů daného

1.3. VYHODNOCOVACÍ METODY

vzorku. Rozložení velikosti pórů je určeno změnou objemu kapaliny vniknuté do pórů při daném zvýšení tlaku viz obrázek 1.12. Celková porozita je určena podle celkového objemu kapaliny zatlačené do pórů. [29]



Obrázek 1.12: Schéma vzorku měřeného metodou MIP. Po každém zvýšení tlaku zateče rtuť do menších pórů. [30]

Rtuťová porozimetrie je velmi rozšířená kvůli jednoduché aplikaci. Má však několik významných omezení. Používá se zpravidla pro posouzení mikrostruktury keramických polotovarů. Touto metodou nejdou změřit uzavřené póry, které nemají kontakt s povrchem vzorku. Také nelze uspokojivě změřit póry, které spojuje s povrchem pouze tenká štěrbina (tento typ struktury se však u keramických materiálů nevyskytuje). [29]

1.3.2. Dilatometrie

Dilatometrie je vyhodnocovací metoda, kterou se měří změny objemu látky způsobené fyzikálními nebo chemickými procesy. Dilatometrie se využívá při výrobě kovových slitin, skel, keramik, plastů a jiných materiálů, při sledování postupu chemických reakcí nebo při studiu fázových přeměn. [31]

Existují různé typy dilatometrů:

- *Kapacitní dilatometry* mají speciální kondenzátor s jednou statickou deskou a druhou posuvnou. Změna délky vzorku změní vzdálenost desek a tím i kapacitu kondenzátoru. [32]
- *Kontaktní dilatometry* se skládají z držáku vzorku a tyčinky, obojí ze stejného materiálu. Tyčinka je připojena na tenzometr. Tenzometr snímá posun tyčinky způsobený tepelným roztahováním při zahřívání vzorku. Naměřená hodnota musí být upravena o tepelnou expanzi tyčinky a držáku vzorku. [33]
- *Optické dilatometry* měří změny rozměrů bezkontaktně pomocí optické soustavy a digitálního snímače. Hlavní výhodou je možnost měřit i velmi křehké materiály a taktéž i možnost měřit změnu rozměrů ve více směrech. [34]

2. Experimentální část

2.1. Keramické prášky

Bylo použito několik keramických prášků od různých výrobců. V tabulce 2.1 jsou uvedeny vybrané vlastnosti použitých materiálů.

Tabulka 2.1: Vybrané vlastnosti použitých materiálů.

chem. složení	výrobce	zkratka	teor. hustota [g.cm ⁻³]	velikost částic [nm]
CeO ₂	Sigma-Ald-rich, USA	CO	7,650	< 50 ¹
Y ₂ O ₃	Verochem, USA	YO	5,010	~ 2000 [35]
Al ₂ O ₃ ·MgO	Baikowski, Francie	SO	3,580	58 [36]
TiO ₂	Degussa, Německo	TO	4,250	21 ¹

2.2. Příprava keramických polotovarů

Z materiálů uvedených výše byly vyrobeny disky o hmotnosti 12 gramů a průměru asi 30 mm. Disky byly lisovány v isostatickém lisu tlakem 300 MPa po dobu 5 minut. Disky byly poté rozřezány na kusy o hmotnosti asi 1 g.

2.3. Teplotní cykly

Vzorky stejného materiálu byly pomocí SSS a TSS (viz kapitola 1.2.5) metod slinuty při různých časech a teplotách tak, abychom získali dostatek vzorků o relativních hustotách v rozmezí od 95 % do 100 %. Pro každou slinovací metodu byla porovnána závislost velikosti zrn na relativní hustotě.

Pro slinování byla použita pec Nabertherm HT08/17. Slinovací cyklus se nastavuje elektronicky po jednotlivých krocích (rychlost ohřevu, doba výdrže atd.).

Rychlost ohřevu u každého slinovacího cyklu byla 10 °C/min na danou teplotu. V případě jednostupňového slinování byla teplota ochlazování také 10 °C/min. U dvojstupňového slinování byla rychlost ochlazování z prvního na druhý stupeň slinování 20 °C/min.

¹Údaj z materiálových listů výrobce.

2.4. VYHODNOCOVACÍ METODY



Obrázek 2.1: pec Nabertherm HT08/17

2.4. Vyhodnocovací metody

U slinutých vzorků byly hodnoceny relativní hustota slinutého vzorku a velikost zrn.

2.4.1. Měření relativní hustoty

Vzorky byly váženy na vahách Mettler Toledo AG64. Hustota byla zjištěna na základě platnosti Archimédova zákona dle normy EN 623-2. Nejprve se těleso zváží na vzduchu a poté se zváží ve vodě o známé hustotě. Je důležité zaznamenat teplotu vody během měření, protože ta ovlivňuje hustotu vody. Úpravami Archimédova zákona a vztahu pro výpočet hustoty dostaneme následující vztah:

$$\rho = \rho_k \frac{m}{m - m'} \quad (2.1)$$

kde ρ je výsledná hustota vzorku, ρ_k hustota kapaliny, m je suchá hmotnost vzorku a m' je hmotnost vody vytlačené vzorkem.

Relativní hustota je poměr mezi naměřenou hustotou vzorku a teoretickou hustotou čisté sloučeniny, která je uvedena ve fyzikálních tabulkách pro každý materiál nebo udána výrobcem.

2.4.2. Použité keramografické metody

Aby bylo možné pozorovat strukturu slinutých vzorků v elektronovém mikroskopu a určit velikosti zrn, je nutné vzorky náležitě připravit.

Po změření relativní hustoty byly vzorky rozřezány na alespoň dva díly na elektrické řezače Struers Accutom-50. Je důležité nastavit pomalý pohyb řezného kotouče a chladit kotouč vodou.

Rozřezané vzorky byly zasypány granulovaným polystyrenem Krasten 127 a zahřáty v laboratorní sušárně na 210 °C po dobu 1 hodiny, aby se polystyren roztekl, plně obklopil vzorek a tím jej zafixoval ve formě pro další postup.

Dále byly vzorky broušeny a leštěny na přístroji Struers Tegra Pol-25 na brusných kotoučích postupně od nejhrubších po nejjemnější pro zarovnání povrchu a zviditelnění struktury povrchu. Podrobný postup broušení a leštění včetně doby, přitlačných sil, použitých suspenzí atd. je uveden v tabulce 2.2.

Tabulka 2.2: Postup přípravy vzorků.

Brusné a leštící prostředky	Zrnitost [μm]	Otáčky [ot/min]	Přítlačná síla [N]	Doba kroku [min]
MD-Piano 120 voda	120	300	30	10
kotouč MD-Largo	9	150	30	5
suspenze DiaPro Allegro Largo	9			
kotouč MD-Largo	3	150	20	5
suspenze DiaPro Dac	3			
plátno MD-Dac	3	150	15	3
suspenze DiaPro NapB	3			
plátno MD-Dac	1	150	15	3
suspenze DiaPro NapB	1			

Po leštění jsou vzorky opět zahřáty v sušárně, aby je šlo vyjmout ze zatvrdlého polystyrenu. Dále jsou očištěny v ultrazvukové čističce a xyleny, aby byly připraveny na tepelné leptání.

Na rozdíl od kovů lze keramické vzorky leptat chemicky jen obtížně, protože keramika dobře odolává kyselinám. Proto se používá *tepelné leptání*. Očištěné vzorky se tepelně leptaly v peci Nabertherm HT08/17. Rychlost ohřevu a chladnutí se volí vyšší, než při slinování, v našem případě 20 °C/min. Vhodná teplota leptání je zhruba o 50 a 100 °C nižší, než teplota slinování.

2.4.3. Studium mikrostruktury

Na naleptané vzorky je napařena vrstva zlato-paladium, aby byly vzorky elektricky vodivé. Nyní jsou připraveny na sledování mikrostruktury pod rastrovacím elektronovým mikroskopem Philips XL30.

2.4. VYHODNOCOVACÍ METODY

2.4.4. Měření velikosti zrn

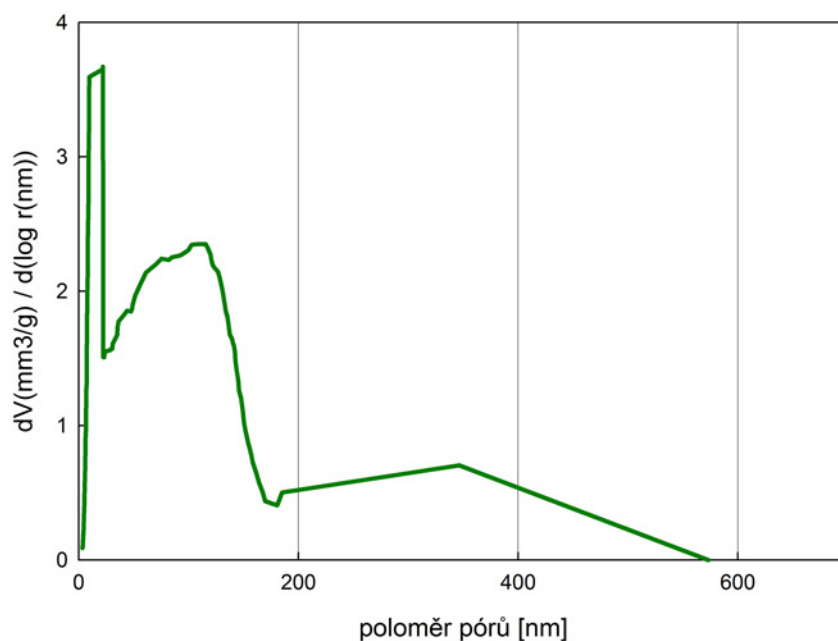
Střední velikost zrn vzorků byla určena lineární průsečíkovou metodou dle normy EN 623-3. Pro každý vzorek bylo použito pět fotografií z mikroskopu s uvedeným měřítkem. Na každé fotografii bylo vyhodnoceno pět přímek. U každé přímky byl spočítán počet protnutí s hranicí zrn a byla změřena délka přímky. Z těchto naměřených údajů byla vypočtena střední velikost zrn pro každou fotografii. Střední velikost zrn a směrodatná odchylka byly vypočítány z pětadvaceti měření pro každý vzorek.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Slinování a mikrostruktura CO

Keramický prášek kubické struktury od firmy Sigma-Aldrich Chemistry s deklarovanou velikostí částic 50 nm viz tabulka 2.1 byl zpracován isostatickým lisováním do požadovaného tvaru polotovaru viz kapitola 2.2.

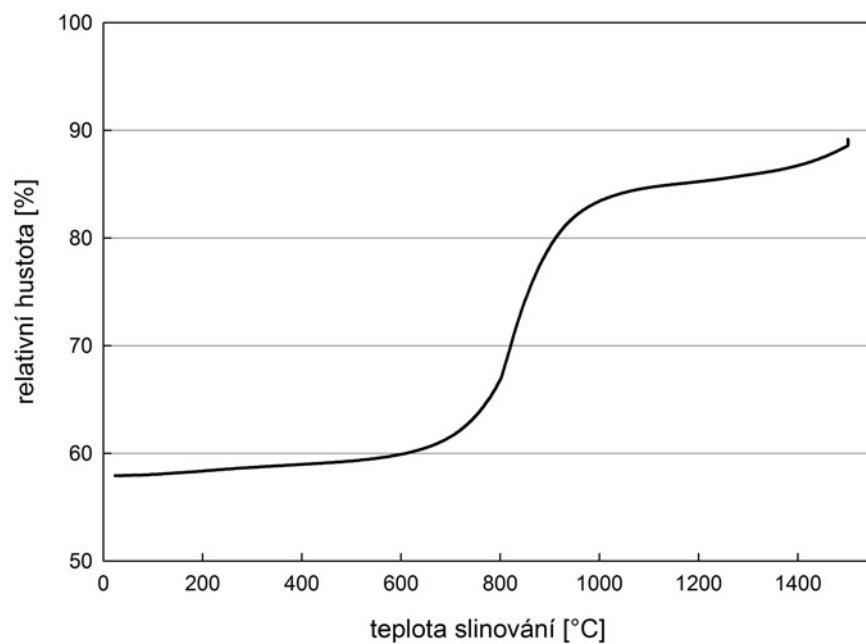
Z obrázku 3.2 je patrné, že distribuce velikosti pórů byla trimodální (obsahuje tři maxima). První maximum je v oblasti 20 nm, což odpovídá velikosti pórů mezi primárními částicemi. Další maxima odpovídají aglomerátům, které se vytvořily v polotovaru díky vlastnostem keramického prášku. Slinovatelnost takového prášku je nízká, což bylo potvrzeno i dilatometrickou analýzou slinování do teploty 1450 °C, viz Obr 3.2.



Obrázek 3.1: Distribuce velikosti pórů v polotovaru CO.

Na obrázku 3.2 je křivka závislosti relativní hustoty na teplotě slinování. I když byla relativní hustota polotovaru dostačující (54,8 %), slinování se přesto zastavilo u teploty 1100 °C a relativní hustota nedosáhla ani 90 % teoretické hustoty. Protože odstranění aglomerátů by bylo časově náročné, nebyl tento materiál dále studován.

3.1. SLINOVÁNÍ A MIKROSTRUKTURA CO

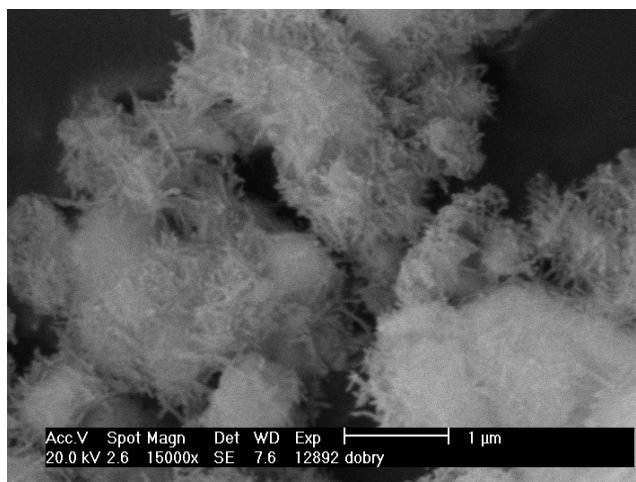


Obrázek 3.2: Dilatometrická křivka vzorku CO.

3.2. Slinování a mikrostruktura YO

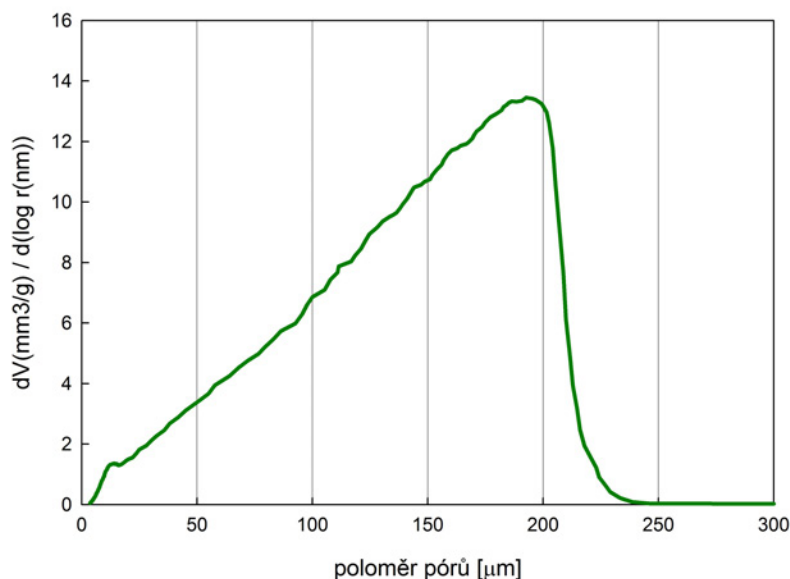
Keramický prášek kubické struktury od firmy Verochem byl již v předchozích pracích využit k výrobě translucentní keramiky [35].

Aby bylo dosaženo potřebné mikrostruktury keramického polotovaru, byl YO mlet v planetovém mlýně následujícím způsobem: 50 g prášku bylo rozpuštěno ve 150 ml vody v mlecí nádobě, do které bylo přidáno 250 g mlecích koulí [35].



Obrázek 3.3: Fotografie mletého prášku Y_2O_3 z elektronového mikroskopu.

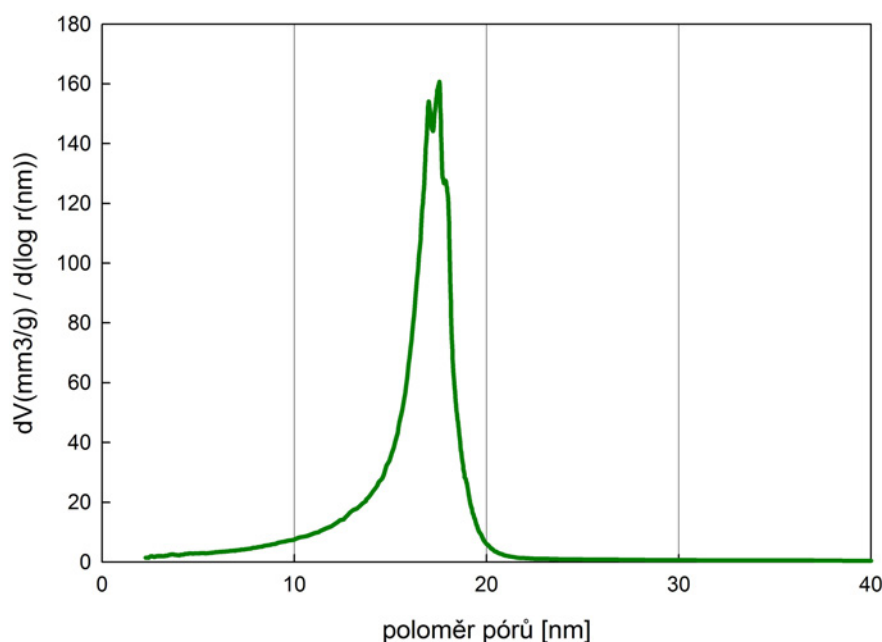
Efektivita mletí nebyla dostatečná, jak je vidět na fotografii prášku po mletí pořízené na elektronovém mikroskopu (viz obrázek 3.3). Prášek je tvořen aglomeráty o rozměrech několika mikrometrů, čemuž odpovídá distribuce velikosti pórů až 200 nm v keramickém polotovaru viz obrázek 3.4. Je evidentní, že tento materiál není vhodný pro další studium kinetiky slinování.



Obrázek 3.4: Distribuce velikosti pórů v polotovaru YO.

3.3. Slinování a mikrostruktura SO

Dalším keramickým materiálem s kubickou strukturou byl spinel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ s deklarovanou velikostí částic 58 nm, viz tabulka 2.1. Distribuce velikosti pórů isostaticky lisovaného materiálu vychází méně, než 20 nm, což svědčí o tom, že se v materiálu nevyskytovaly aglomeráty. Materiál je proto z hlediska mikrostruktury vhodný pro studium kinetiky slinování.



Obrázek 3.5: Distribuce velikosti pórů v polotovaru SO.

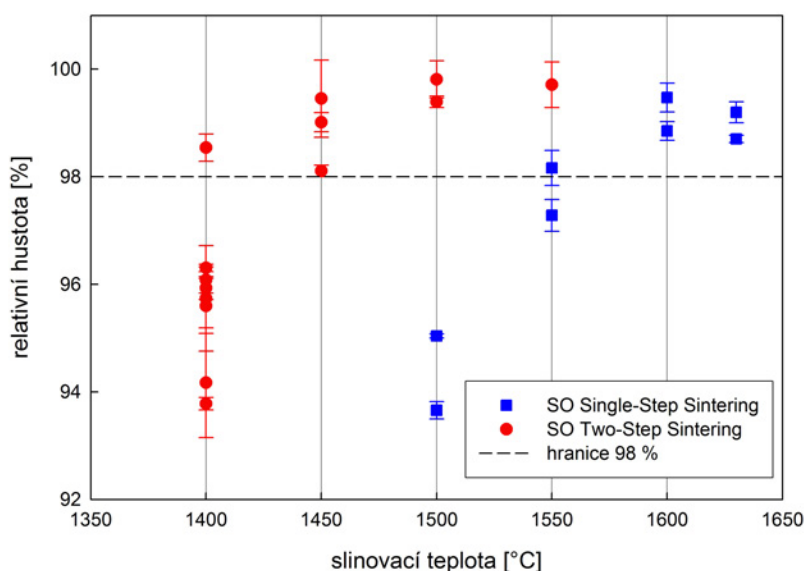
Připravená tělesa byla slinována metodou SSS i TSS (viz kapitola 1.2.5) při různých podmínkách, viz tabulky 3.1 a 3.2, ve kterých je uvedeno označení jednotlivých vzorků, použitý slinovací cyklus, výsledná relativní hustota a u vybraných vzorků střední velikost zrn.

Tabulka 3.1: Výsledky měření relativní hustoty a velikosti zrn pro spinel - jednostupňové slinování

označení	slinovací režim [°C/hod]	rel. hustota [%]	smd. odchylka	velikost zrn [μm]	smd. odchylka
S0	<i>green body</i>	49,10	0,88	-	-
S1	1550/0,5	97,28	0,30	0,35	0,05
S2	1550/1	98,17	0,33	0,47	0,09
S3	1600/0,5	99,47	0,27	1,01	0,15
S4	1600/1	98,85	0,17		
S5	1630/0,5	99,20	0,20	1,39	0,26
S6	1630/1	98,70	0,07	1,15	0,21
S7	1500/0,5	93,66	0,16		
S8	1500/1	95,04	0,04		

Tabulka 3.2: Výsledky měření relativní hustoty a velikosti zrn pro spinel - dvojstupňové slinování

označení	slinovací režim [°C/°C/hod]	rel. hustota [%]	smd. od- chylka	velikost zrn [μm]	smd. od- chylka
S51	1450/1400/20	94,17	1,02		
S53	1450/1400/40	93,78	0,12		
S54	1450/1400/60	96,08	0,25	0,32	0,05
S55	1500/1400/20	95,60	0,51	0,32	0,04
S56	1500/1400/60	96,30	0,07		
S57	1550/1400/20	95,74	0,98		
S58	1550/1400/40	95,93	0,21		
S59	1550/1400/60	98,54	0,25	0,48	0,06
S61	1550/1450/20	98,11	0,11		
S62	1550/1450/60	99,01	0,18	0,95	0,30
S63	1600/1500/40	99,40	0,11	1,41	0,17
S64	1600/1500/60	99,81	0,34	1,84	0,36
S65	1600/1550/40	99,71	0,43	1,84	0,31
S70	1500/1450/60	99,45	0,72		

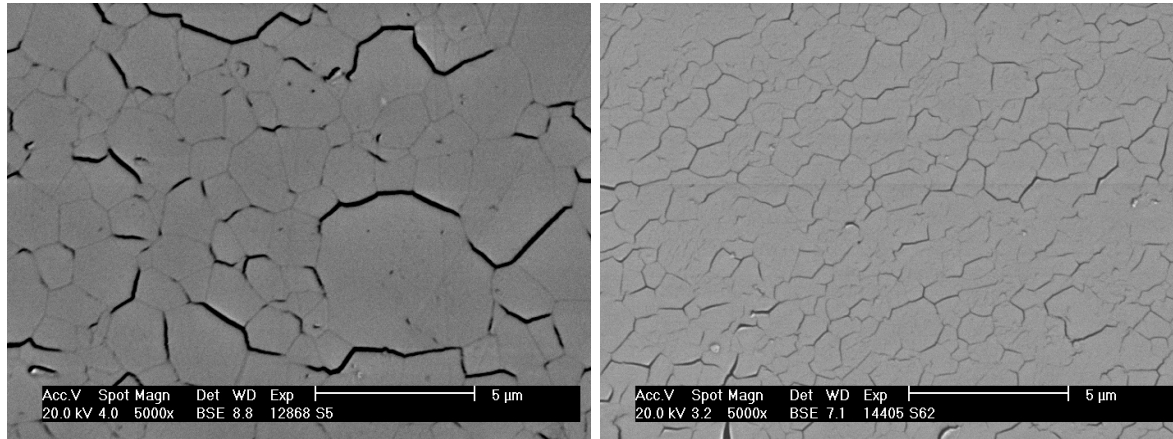


Obrázek 3.6: Závislost relativní hustoty na slinovací teplotě pro vzorky SO. U vzorků slinovaných metodou TSS byla vybrána teplota druhého kroku.

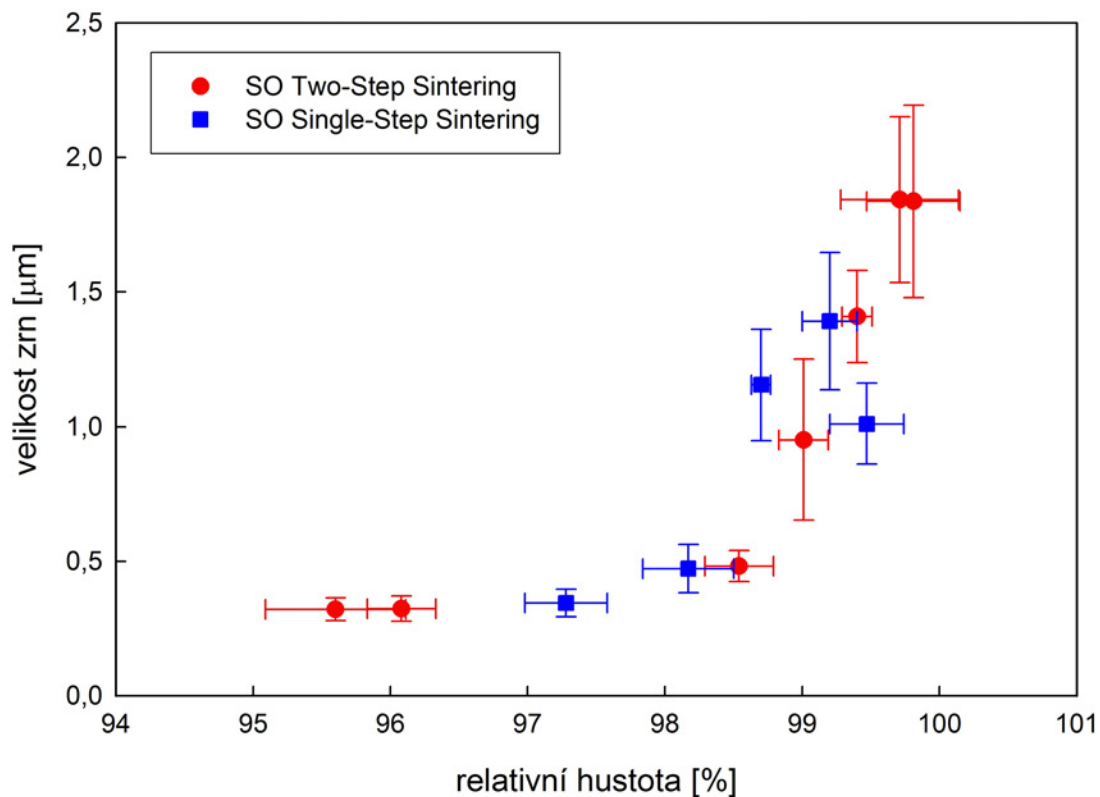
Na obrázku 3.6 je graficky znázorněna relativní hustota v závislosti na slinovací teplotě, viz tabulky 3.1 a 3.2. Z grafu je patrné, že obě slinovací metody vedly k uspokojivé relativní hustotě, při které vzorky dosáhly uzavřené pórovitosti. Tento graf sloužil k optimalizaci slinovacího cyklu dalších vzorků tak, aby bylo dosaženo relativní hustoty nad 98 %.

Aby bylo možné vyhodnotit efektivitu dvoustupňového slinování, byla kromě relativní hustoty vzorků měřena také střední velikost zrn. Střední velikost zrn byla měřena pouze u těch vzorků, které měly dostatečnou relativní hustotu pro relevantní měření. Byl vytvořen graf 3.8 závislosti střední velikosti zrn na dosažené relativní hustotě.

3.3. SLINOVÁNÍ A MIKROSTRUKTURA SO



Obrázek 3.7: Fotografie dvou výbrusů vzorků materiálu SO s téměř identickými relativními hustotami. Vlevo vzorek S5 (metoda SSS, rel. hustota 99,2 %), vpravo vzorek S62 (metoda TSS, rel. hustota 99,01 %).



Obrázek 3.8: Závislost relativní hustoty na střední velikosti zrn - SO

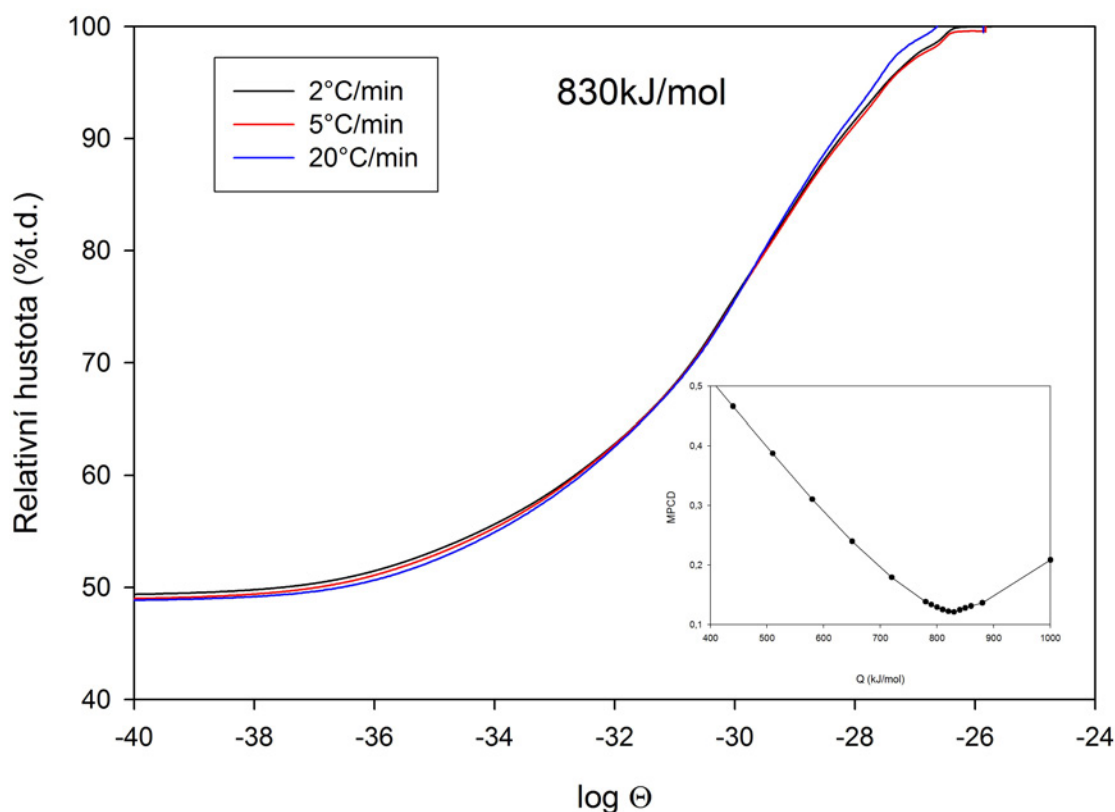
Z grafu 3.8 je patrná tzv. zhutňovací trajektorie [37], která je téměř totožná pro obě slinovací metody. Z toho plyne, že pro tento materiál nebylo nalezeno kinetické okno, ve kterém probíhá slinování nikoliv však růst zrn. Nepodařilo se dosáhnout podobných výsledků jako v předchozích pracích [3, 4], které ukázaly velkou efektivitu TSS metody na snížení velikosti zrn pro jiné kubické materiály.

3.3.1. Vyhodnocení MSC pro $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$

Jednou z cest, jak posoudit potenciální přítomnost kinetického okna, je vyhodnotit aktivační energii slinování (např. metodou Master Sintering Curve [5]) a aktivační energii růstu zrn (např. metodou Grain Growth Master Curve [5]).

Vzorky $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ proto byly slinovány rychlostmi ohřevu 2, 5 a 20 °C/min a byla sestrojena tzv. MSC. Na obrázku 3.9 je vidět, že nejmenší odchylka křivek nastává při aktivační energii slinování $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ $E_A = 830$ kJ/mol. Tato hodnota dosud nebyla pro spinel $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ nikde publikována a je vyšší, než hodnota $E_A = 460$ kJ/mol pro kubický ZrO_2 , u nějž bylo kinetické okno nalezeno.

Pro sestrojení GGMC není v práci provedeno dostatečné množství analýz mikrostruktury a bude třeba jej vyhodnotit v další práci. Hodnota $E_A = 830$ kJ/mol je ovšem v porovnání s kubickým ZrO_2 tak vysoká, že existence kinetického okna není pravděpodobná.



Obrázek 3.9: Vyhodnocení aktivační energie slinování. Menší graf vpravo dole ukazuje, při jaké energii mají jednotlivé křivky nejmenší odchylku.

3.4. Studium tetragonálního TiO_2

V práci [4] bylo konstatováno, že kubické materiály jsou citlivé na volbu slinovacího cyklu. Zároveň byl tetragonální systém uspořádání částic označen jako systém, u kterého byla nulová efektivita dvojstupňového slinování na konečnou velikost zrn. Předchozí kapitola ukazuje, že se nejedná o univerzální vlastnost kubické struktury, proto byl jako další materiál ke studiu vybrán oxid titničitý s tetragonální strukturou.

3.4.1. Fázové transformace TiO_2

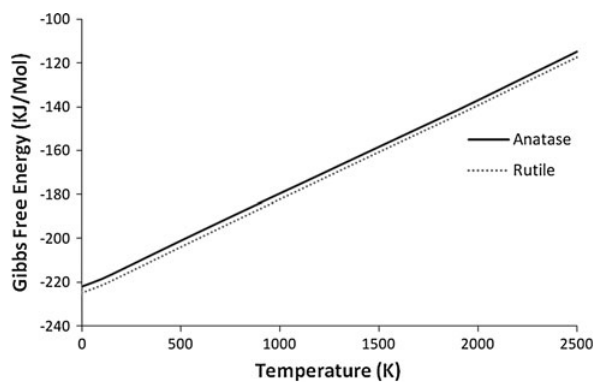
Na rozdíl od ostatních materiálů použitých v této práci je TiO_2 polymorfní, v závislosti na teplotě se vyskytuje ve třech základních fázích: jako *anatas*, *rutil* nebo *brookit*. Každá z těchto fází má rozdílné vlastnosti viz tabulka 3.3. Zejména rozdílná hustota fází hraje roli, pokud chceme určit přesnou relativní hustotu a její závislost na velikosti zrn.

Tabulka 3.3: Vlastnosti anatasu a rutilu. [39]

vlastnost	anatas	rutil
krystalová struktura	tetragonální	tetragonální
počet atomů na jednotku buňky	4	2
hustota $[\text{g}/\text{cm}^3]$	3,894	4,250
parametry mřížky $[\text{nm}]$	$a = 0,3785$ $c = 0,9514$	$a = 0.4594$ $c = 0,29589$
objem jedné buňky $[\text{nm}^3]$	0.1363	0.0624

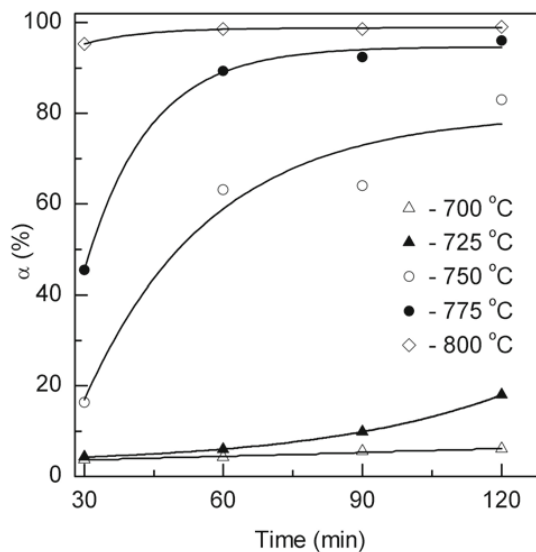
V našem případě má TiO_2 dvě relevantní fáze: anatas a rutil. Vznik či zánik fází je závislý zejména na teplotě a době slinování. Výzkumy ukazují, že rutil se z anatasu začíná formovat za atmosferického tlaku při teplotách kolem 600°C [38]. Nicméně tato teplota se může výrazně lišit v závislosti na: velikosti a tvaru částic prášku, objemu vzorku, celkového povrchu částic, rychlosti ohřevu atd.

Měření ukazují, že rutil je stabilnější než anatas za jakékoliv teploty a tlaku viz graf 3.10. Graf ukazuje, že vyšší stabilita anatasu nemůže nastat. Z toho plyne, že transformace anatas-rutil je ireversibilní. Tato ireversibilita je stěžejní, protože vzorek po skončení slinovacího cyklu zůstane přeměněný ve fázi rutilu, což výrazně zjednodušuje měření relativní hustoty vzorků. [39, 38]



Obrázek 3.10: Závislosti Gibbsovy volné energie na teplotě a tlaku pro anatas a rutil. [39]

Existují výzkumy zabývající se fázovou přeměnou TiO_2 v závislosti na teplotě. Z grafu 3.11 je patrná výrazná variabilita rychlosti přeměny anatasu na rutil mezi teplotami 700 až 800 °C. V případě že by vzorky byly slinovány na nižší teplotu než 800 °C, je nutné pomocí rentgenové analýzy nebo odečtem z grafu fázové transformace zjistit, jak velká část látky byla přeměněna.

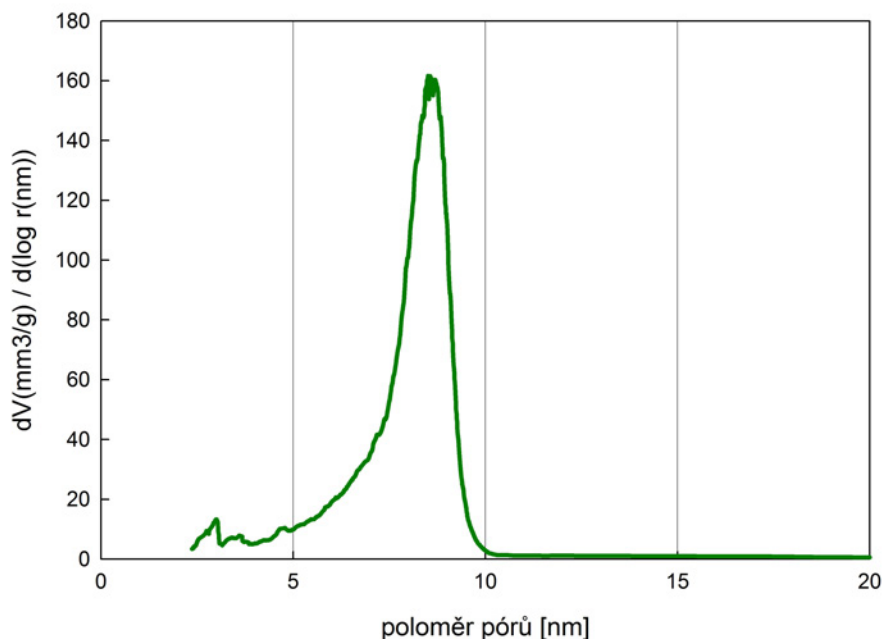


Obrázek 3.11: Vliv teploty a slinovací prodlevy na fázovou transformaci TiO_2 . [38]

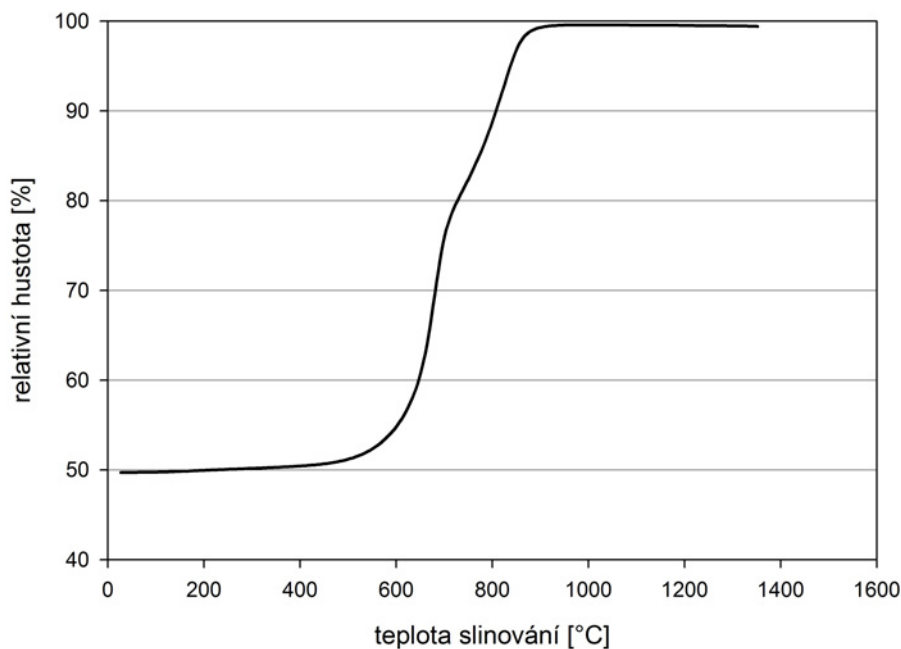
3.4. STUDIUM TETRAGONÁLNÍHO TiO_2

3.4.2. Slinování a mikrostruktura TO

Graf 3.12 ukazuje distribuci velikosti pórů pro polotovar TO lisovaný v izostatickém lisu. Velikost pórů je menší než 10 nm, což je vzhledem k deklarované velikosti částic 21 nm (viz tabulka 2.1) dobrý předpoklad pro slinutí materiálu do uzavřené pórovitosti. Pro lepší manipulaci a zabránění drolení disku byl TiO_2 předslinut na teplotu 300 °C po dobu 2 hodin rychlostí ohřevu 50 °C/hod.



Obrázek 3.12: Distribuce velikosti pórů v polotovaru TO.



Obrázek 3.13: Dilatometrická křivka pro TiO_2 .

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Na obrázku 3.13 je patrná změna strmosti dilatometrické křivky mezi 700 a 750 °C, která indikuje fázovou transformaci. Z grafu lze také vyčíst, že materiál plně sline na teoretickou hustotu při teplotě asi 900 °C.

Rentgenová analýza slinutého vzorku TO ukázala, že slinutý vzorek se skládá téměř ze 100 % z rutilové fáze a tedy potvrzuje údaje uvedené grafu 3.11, že slinutím materiálu nad relativní hustotu 98 % zde figuruje pouze jedna fáze.

Vzorky TO byly z polotovaru slinovány metodami SSS i TSS na různé teploty a různé časové prodlevy viz tabulky 3.4.2 a 3.5. V tabulkách je uvedeno označení jednotlivých vzorků, výsledná relativní hustota a u vybraných vzorků byla z keramického výbrusu určena střední velikost zrn.

Tabulka 3.4: Výsledky měření relativní hustoty a velikosti zrn pro TO - jednostupňové slinování

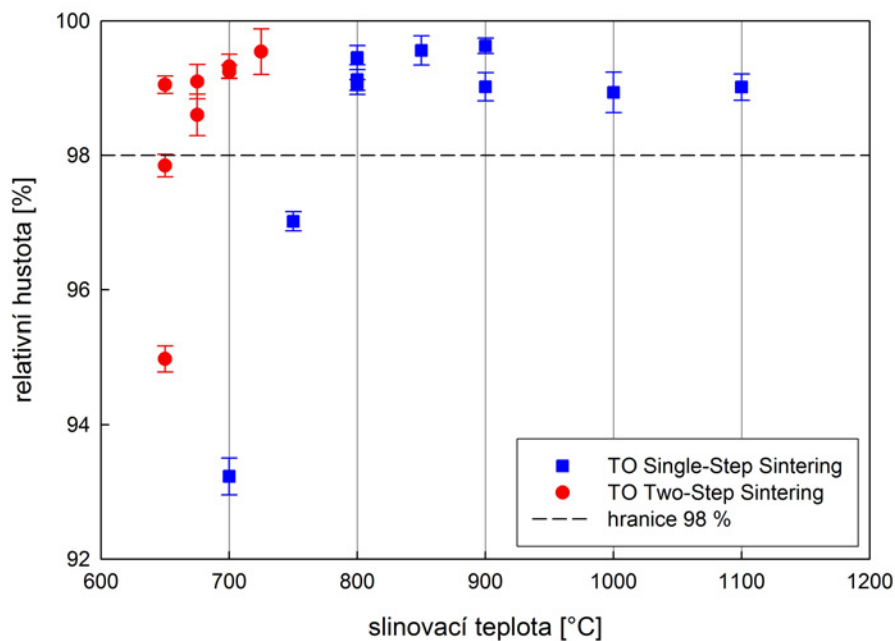
označení	slinovací režim [°C/hod]	rel. hustota [%]	smd. od- chylka	velikost zrn [μm]	smd. od- chylka
T2	800/0,5	99,45	0,18	0,36	0,05
T3	1100/1	99,02	0,20		
T4	1000/1	98,93	0,30	4,31	0,79
T5	900/1	99,02	0,21		
T6	700/1	93,23	0,28		
T7	800/1	99,13	0,22		
T8	900/0	99,63	0,11	1,07	0,14
T9	800/0	99,05	0,08	0,37	0,06
T10	850/0	99,56	0,22		
T12	750/0	97,02	0,14		

Tabulka 3.5: Výsledky měření relativní hustoty a velikosti zrn pro TO - dvojstupňové slinování

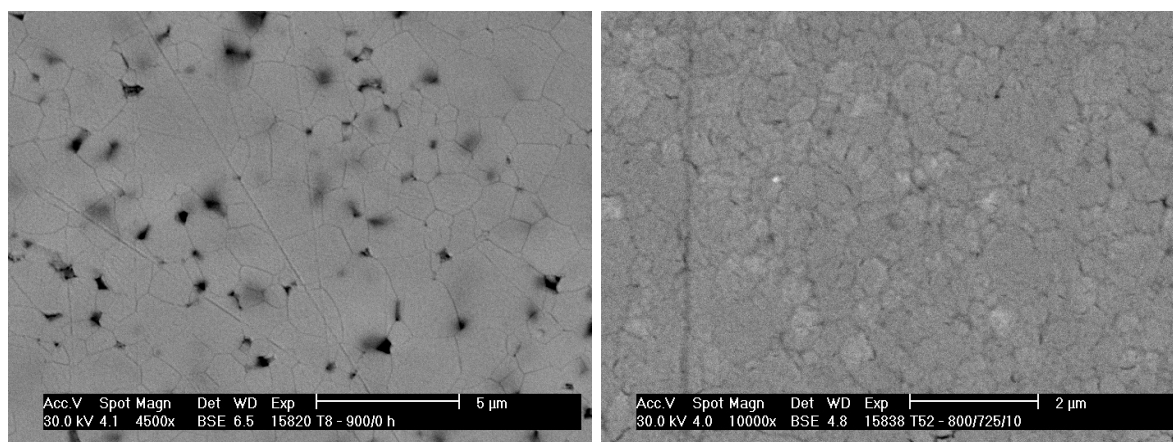
označení	slinovací režim [°C/°C/hod]	rel. hustota [%]	smd. od- chylka	velikost zrn [μm]	smd. od- chylka
T51	700/650/40	94,98	0,20		
T52	800/725/10	99,54	0,34	0,42	0,04
T53	800/700/10	99,25	0,10	0,36	0,05
T54	775/700/10	99,32	0,18	0,32	0,04
T55	750/675/10	98,60	0,31		
T56	750/650/10	97,85	0,17		
T57	750/675/20	99,10	0,26		
T58	725/650/10	99,05	0,13		

Na grafu 3.14 je znázorněna relativní hustota v závislosti na slinovací teplotě všech slinovaných vzorků. Tento graf sloužil k optimalizaci slinovacího cyklu tak, aby bylo dosaženo co nejvyšší relativní hustoty vzorků. Obě slinovací metody vedly k relativní hustotě nad 98 %.

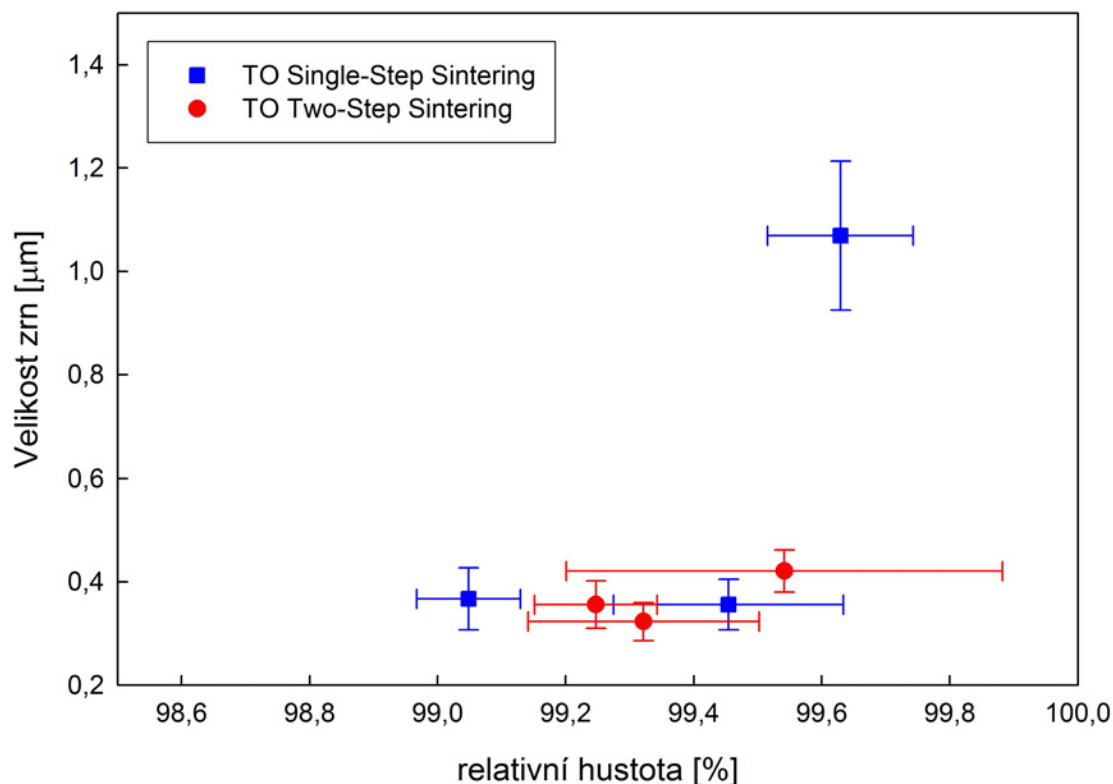
3.4. STUDIUM TETRAGONÁLNÍHO TiO_2



Obrázek 3.14: Závislost relativní hustoty na slinovací teplotě pro vzorky TO. U vzorků slinovaných metodou TSS byla vybrána teplota druhého kroku.



Obrázek 3.15: Fotografie dvou výbrusů vzorků materiálu TO. Vlevo vzorek T8 (metoda SSS, relativní hustota 99,63 %), vpravo vzorek T52 (metoda TSS, relativní hustota 99,54 %).



Obrázek 3.16: Závislost relativní hustoty na střední velikosti zrn - TO

V grafu 3.16 je uvedena závislost relativní hustoty na velikosti zrn pro materiál TO. Střední velikost zrn byla měřena pouze u vybraných vzorků, které měly dostatečnou relativní hustotu podobně jako u předchozího materiálu.

Z obrázku 3.15, kde jsou porovnány velikosti zrn u dvou vzorků slinovaných různými metodami, je patrné, že metoda TSS může mít pouze malý vliv na snížení velikosti zrn. V oblasti mezi 99,5 % a 100 % se nenachází dostatek vzorků které by mohly potvrdit či vvrátit vliv TSS na výslednou mikrostrukturu.

4. Závěr

Při zpracování této bakalářské práce byla sepsána rešerše na téma přípravy pokročilých keramických materiálů s důrazem na termodynamiku a kinetiku slinování a na popis různých slinovacích metod.

V praktické části byly připraveny a zkoumány vzorky třech materiálů s kubickou strukturou (CeO_2 , Y_2O_3 a spinel $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$) a jeden materiál s tetragonální strukturou (TiO_2). Byl zkoumán vliv dvojstupňového slinování na výslednou velikost zrn. Z dosažených výsledků byly učiněny následující závěry:

- U dvou studovaných materiálů (CeO_2 a Y_2O_3) přílišná aglomerace částic a z ní plynoucí vysoká porozita polotovarů zabránila slinutí vzorků na dostatečnou hustotu a jejich další výzkum vlivu slinovacích cyklů na mikrostrukturu.
- Spinel $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ se ukázal jako materiál vhodný ke slinování do vysoké relativní hustoty. Bylo vyhodnoceno dostatečné množství vzorků a výsledky experimentů ukazují totožnou zhutňovací trajektorii pro obě použité slinovací metody (jednostupňové a dvojstupňové slinování). Tento výsledek nepotvrzuje hypotézu, že dvojstupňový slinovací cyklus má významný vliv na mikrostrukturu materiálů s kubickou krystalovou mřížkou.
- Byla změřena aktivační energie slinování $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$, jejíž hodnota $E_A = 830 \text{ kJ/mol}$ je vyšší než u kubického ZrO_2 . Je tedy zřejmé, že existence kinetického okna u tohoto materiálu je méně pravděpodobná než u c- ZrO_2 .
- Tetragonální TiO_2 se také ukázal jako materiál vhodný ke studiu slinování. Fázová analýza potvrdila předpoklad, že slinutý TiO_2 obsahoval pouze jednu fázi – rutil. Dosažené výsledky indikují možný vliv metody TSS na snížení velikosti zrn u použitého materiálu. V oblasti vysokých relativních hustot bude třeba získat robustnější soubor dat, aby bylo toto zjištění spolehlivě ověřeno.

Získané výsledky ukázaly, že efektivita dvojstupňového slinování není zřejmě jednoznačnou funkcí symetrie krystalové struktury použitého keramického materiálu. Je zřejmé, že je třeba dalších experimentálních výsledků s různými typy keramických materiálů, aby bylo možné lépe predikovat potenciální efekt metody dvojstupňového slinování na zjemnění mikrostruktury keramických produktů.

Literatura

- [1] MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. *International Materials Reviews* [online]. 1996, **1996**(41), 85-115 [cit. 2017-05-22]. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/imr.1996.41.3.85>
- [2] PALMOUR, H. a M. L. HUCKABEE. *Process for sintering finely derived particulates and resulting ceramics products*. USA. 3,900,542. Uděleno 19.8.1975.
- [3] CHEN, I.-Wei a X.-H. WANG. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature* [online]. 2000-3-9, **404**(6774), 168-171 [cit. 2017-04-20]. DOI: 10.1038/35004548. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/35004548>
- [4] MACA, Karel, Václav POUCHLÝ a Pavel ŽALUD. Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2010, **2010**(30), 583-589 [cit. 2017-02-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221909003173>
- [5] MACA, Karel a Václav POUCHLÝ. Sintering kinetic window for yttria-stabilized cubic zirconia. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2016, **2016**(36), 2931-2936 [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221915303034>
- [6] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM, c1999. ISBN 80-720-4130-4.
- [7] Planetový kulový mlýn. *Retsch: Solutions in Milling & Sieving* [online]. Německo, 2017 [cit. 2017-04-21]. Dostupné z: <http://www.retsch.cz/cz/produkty/mleti/kulove-mlyny/pm-200/>
- [8] Mechanická zařízení. *Vysoké učení technické* [online]. Brno, 2007 [cit. 2017-04-21]. Dostupné z: <http://www.fch.vut.cz/cs/veda-a-vyzkum/pristroje-a-metody/mechanicka-zarizeni.html>
- [9] WEERASINGHE, Hasitha C., Prasad M. SIRIMANNE, George P. SIMON a Yi-Bing CHENG. Cold isostatic pressing technique for producing highly efficient flexible dye-sensitized solar cells on plastic substrates. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* [online]. 2012, **20**(3), 321-332 [cit. 2017-04-23]. DOI: 10.1002/pip.1140. ISSN 10627995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pip.1140>
- [10] YOON-JEONG, Seo, Yun KWI-DUG, Kim HYUN-SEUNG a Park SANG-WON. Adaptability of zirconia core fabricated by cold isostatic pressing. *The Journal of Korean Academy of Prosthodontics* [online]. 2010, **2010**(48), 143-150 [cit. 2017-03-19]. Dostupné z: <https://synapse.koreamed.org/DOIx.php?id=10.4047/jkap.2010.48.2.143>
- [11] GERMAN, Randall M. *Sintering theory and practice*. New York: Wiley, c1996. ISBN 978-0-471-05786-4.
- [12] SHEN, James Zhijian. a Tomáš. KOSMAC. *Advanced ceramics for dentistry*. Waltham, MA: Elsevier/BH, 2014. ISBN 978-0-12-394619-5.

- [13] GERMAN, Randall M. *Sintering: from empirical observations to scientific principles*. Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP: Elsevier, 2005. ISBN 978-012-4016-828.
- [14] DEHOFF, R. T. A general theory of microstructural evolution by surface diffusion. *Science Sintering*. 1984, **1984**(16), 97-104.
- [15] WANG, James C. Analysis of early-stage sintering with simultaneous surface and volume diffusions. *Metallurgical Transactions A*. 1990, **21**(1), 305-312. DOI: 10.1007/BF02782410. ISSN 0360-2133. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02782410>
- [16] BURKE, J. E. Role of Grain Boundaries in Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*. 1957, **40**(3), 80-85. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1957.tb12580.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1957.tb12580.x>
- [17] DOBŠÁK, P. *Studium slinování nanočásticových keramických materiálů*. Brno, 2003. Pojednání ke státní doktorské zkoušce. Vysoké učení technické v Brně.
- [18] APETZ, Rolf a Michel P. B. BRUGGEN. Transparent Alumina: A Light-Scattering Model. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2003, **86a**(3), 480-486 [cit. 2017-05-15]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x>
- [19] CHEN, I.-Wei a X.-H. WANG. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature* [online]. 2000-3-9, **404**(6774), 168-171 [cit. 2017-05-15]. DOI: 10.1038/35004548. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/35004548>
- [20] POLOTAI, Anton, Kristen BREECE, Elizabeth DICKEY, Clive RANDALL a Andrey RAGULYA. A Novel Approach to Sintering Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2005, **88**(11), 3008-3012 [cit. 2017-05-15]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00552.x. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2005.00552.x>
- [21] MACA, KAREL, VACLAV POUCHLY a ZHIJIAN SHEN. TWO-STEP SINTERING AND SPARK PLASMA SINTERING OF Al_2O_3 , ZrO_2 AND SrTiO_3 CERAMICS. *Integrated Ferroelectrics* [online]. 2008, **99**(1), 114-124 [cit. 2017-05-15]. DOI: 10.1080/10584580802107841. ISSN 1058-4587. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10584580802107841>
- [22] MAZAHERI, Mehdi, M. VALEFI, Z. Razavi HESABI a S.K. SADRNEZHAAD. Two-step sintering of nanocrystalline $8\text{Y}_2\text{O}_3$ stabilized ZrO_2 synthesized by glycine nitrate process. *Ceramics International* [online]. 2009, **35**(1), 13-20 [cit. 2017-05-15]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.09.009. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884207002507>
- [23] RAFFERTY, A., T. PRESCOTT a D. BRABAZON. Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic. *Ceramics International* [online]. 2008, **34**(1), 15-21 [cit. 2017-05-15]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.07.012. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884206002379>

- [24] KANG, Suk-Joong L. *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 07-506-6385-5.
- [25] BURKE, J. E.; TURNBULL, D. Recrystallization and grain growth. *Progress in metal physics*, 1952, 3: 220IN11245IN13267IN15275-244IN12266IN14274292.
- [26] BROOK, R. J., Controlled grain growth, in *Ceramic Fabrication Processes*, F. F. Y. Wang (ed.), Academic Press, New York, 331–64, 1976.
- [27] SMITH, C. S., Some elementary principles of polycrystalline microstructure, *Metal.Reviews*, **9**, 1–48, 1964.
- [28] ATKINSON, H. V., Theories of normal grain growth in pure single phase system, *Acta Metall*, **36**, 469–91, 1988.
- [29] SOUKENÍK, Ondřej. *Porozimetrie – využití v oblasti nanokompozitů*. Zlín, 2006. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Tomáš Peprníček.
- [30] National Programme on Technology Enhanced Learning. *NPTEL courses* [online]. Indie: Indian Institutes of Technology [cit. 2017-04-26]. Dostupné z: <http://nptel.ac.in/courses/103103026/module2/lec11/4.html>
- [31] KASTLE, J. H.; KELLEY, W. P. (July 1904). On the Rate of Crystallization of Plastic Sulphur. *American Chemical Journal*. **32**: 483–503.
- [32] NEUMEIER J. J.; BOLLINGER R. K.; TIMMINS G. E.; LANE C. R.; KROGSTAD R. D.; and MACALUSO J. Capacitive-based dilatometer cell constructed of fused quartz for measuring the thermal expansion of solids, *Review of Scientific Instruments*. **79**, 033903 (2008).
- [33] Dilatometer Listing: and Dilatometer Comparison Chart. *Theta industries, Inc.* [online]. Theta Industries, Inc. 26 Valley Road Port Washington, NY 11050: Bearly Computing, 2017 [cit. 2017-04-01]. Dostupné z: <http://www.theta-us.com/dilatometer/dilatometer.html>
- [34] PAGANELLI, M. The Non-contact Optical dilatometer designed for the behaviour of Ceramic Raw Materials. Expert System Solutions [online]. Viale Virgilio, 58, 41123 Modena MO, Itálie [cit. 2017-04-01]. Dostupné z: <http://www.expertsystemsolutions.com/assets/Uploads/The-non-contact-Optical-Dilatometer-designed-for-the-behaviour-analysis-of-ceramic-raw-materials.pdf>
- [35] HRUBÝ, Jan. *Slinování pokročilých keramických materiálů s kubickou strukturou*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Vysoké učení Technické v Brně.
- [36] MACA, Karel, Martin TRUNEC a Radim CHMELÍK. Processing and Properties of Fine-Gained Transparent MgAl₂O₄ Ceramics. *Ceramics – Silikáty* [online]. 2007, **2007**(51), 94 - 97 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: https://www.irms.cas.cz/materialy/cs_content/2007/Maca_CS_2007_0000.pdf

LITERATURA

- [37] BODIŠOVA, Katarína, Dušan GALUSEK, Petr ŠVANCÁREK, Václav POUCHLÝ a Karel MACA. Grain growth suppression in alumina via doping and two-step sintering. *Science Direct* [online]. 2015, **2015**(41), 11975-11983 [cit. 2017-05-20]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215011256>
- [38] GRZMIL, Barbara, Marta GLEN, Bogumil KIC a K. LUBKOWSKI. Study of the anatase to rutile transformation kinetics of the modified TiO₂. *Polish Journal of Chemical Technology* [online]. 2013, **2013**(15), 73-80 [cit. 2017-05-21]. Dostupné z: http://psjd.icm.edu.pl/psjd/element/bwmeta1.element.-psjd-doi-10.2478_pjct-2013-0026
- [39] HANAOR, Dorian A. H. a Charles C. SORRELL. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* [online]. 2011, **46**(4), 855-874 [cit. 2017-05-21]. DOI: 10.1007/s10853-010-5113-0. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-010-5113-0>

5. Seznam použitých zkratek a symbolů

Zkratky

TSS	Two-Step Sintering, typ slinovacího cyklu
SSS	Single-Step Sintering, typ slinovacího cyklu
CS	Conventional Sintering, viz SSS
CIP	Cold isostatic pressing, technologie přípravy keramického polotovaru
E-C	vaporizace-kondenzace
SD	povrchová difuze
VD	objemová difuze
PF	viskózní tok
GB	difuze po hranicích zrn
MIP	rtuťová porozimetrie
CO	oxid ceričitý, více detailů o materiálu viz tabulka 2.1
YO	oxid yttritý, více detailů o materiálu viz tabulka 2.1
SO	spinel Al_2O_3 , více detailů o materiálu viz tabulka 2.1
TO	oxid titaničitý, více detailů o materiálu viz tabulka 2.1
MSC	Master Sintering Curve

Symboly

γ^{sg}	energie rozhraní mezi pevnou látkou a plynem
γ^{ss}	energie rozhraní mezin dvěma pevnými látkami
S	povrch částic použitého keramického materiálu
ΔS	zmenšení povrchu způsobené srůstáním částic
ΔP	rozdíl tlaku mezi dvěma stranami zakřivení hranice zrn
R_0	poloměr křivky opisující hranici zrna
\overline{G}	rychlost růstu průměrného zrna
$\overline{v_b}$	průměrná rychlost pohybu hranice zrn

α	konstanta úměrnosti pro výpočet rychlosti růstu zrn
J	hmotnostní tok atomů
Ω	objem atomů
θ	kontaktní úhel smáčení u rtuťové porozimetrie

Seznam obrázků

1.1	Planetový mlýn se čtyřmi mlecími nádobami. [8]	4
1.2	Schéma isostatického lisu. [10]	5
1.3	Varianty výsledné struktury slinutého materiálu. [13]	6
1.4	Model růstu krčku pro koule o průměru D . [13]	8
1.5	Povrch krystalického materiálu s poruchami a příklad přesunu atomu do vakance. [13]	8
1.6	Dvourozměrné zobrazení objemové difuze. [13]	9
1.7	Zobrazení třech zrn v řezu a naznačení jednotlivých mechanismů slinování. [13]	10
1.8	Fáze slinovacího procesu a jejich mikrostruktura. [17]	10
1.9	Průběh teploty v závislosti na čase pro SSS	11
1.10	Průběh teploty v závislosti na čase pro TSS	12
1.11	Běžná mikrostruktura jednofázového polykrystalického materiálu (slinutý Al_2O_3). [24]	13
1.12	Schéma vzorku měřeného metodou MIP.	14
2.1	pec Nabertherm HT08/17	16
3.1	Distribuce velikosti pórů v polotovaru CO.	19
3.2	Dilatometrická křivka vzorku CO.	20
3.3	Fotografie mletého prášku Y_2O_3 z elektronového mikroskopu.	21
3.4	Distribuce velikosti pórů v polotovaru YO.	21
3.5	Distribuce velikosti pórů v polotovaru SO.	22
3.6	Závislost relativní hustoty na slinovací teplotě pro vzorky SO.	23
3.7	Fotografie dvou výbrusů vzorků materiálu SO.	24
3.8	Závislost relativní hustoty na střední velikosti zrn - SO	24
3.9	Vyhodnocení aktivační energie slinování. Menší graf vpravo dole ukazuje, při jaké energii mají jednotlivé křivky nejmenší odchylku.	25
3.10	Závislosti Gibbsovy volné energie na teplotě a tlaku pro anatas a rutil. [39]	27
3.11	Vliv teploty a slinovací prodlevy na fázovou transformaci TiO_2 . [38]	27
3.12	Distribuce velikosti pórů v polotovaru TO.	28
3.13	Dilatometrická křivka pro TiO_2 .	28
3.14	Závislost relativní hustoty na slinovací teplotě pro vzorky TO.	30
3.15	Fotografie dvou výbrusů vzorků materiálu TO - porovnání metod SSS a TSS	30
3.16	Závislost relativní hustoty na střední velikosti zrn - TO	31